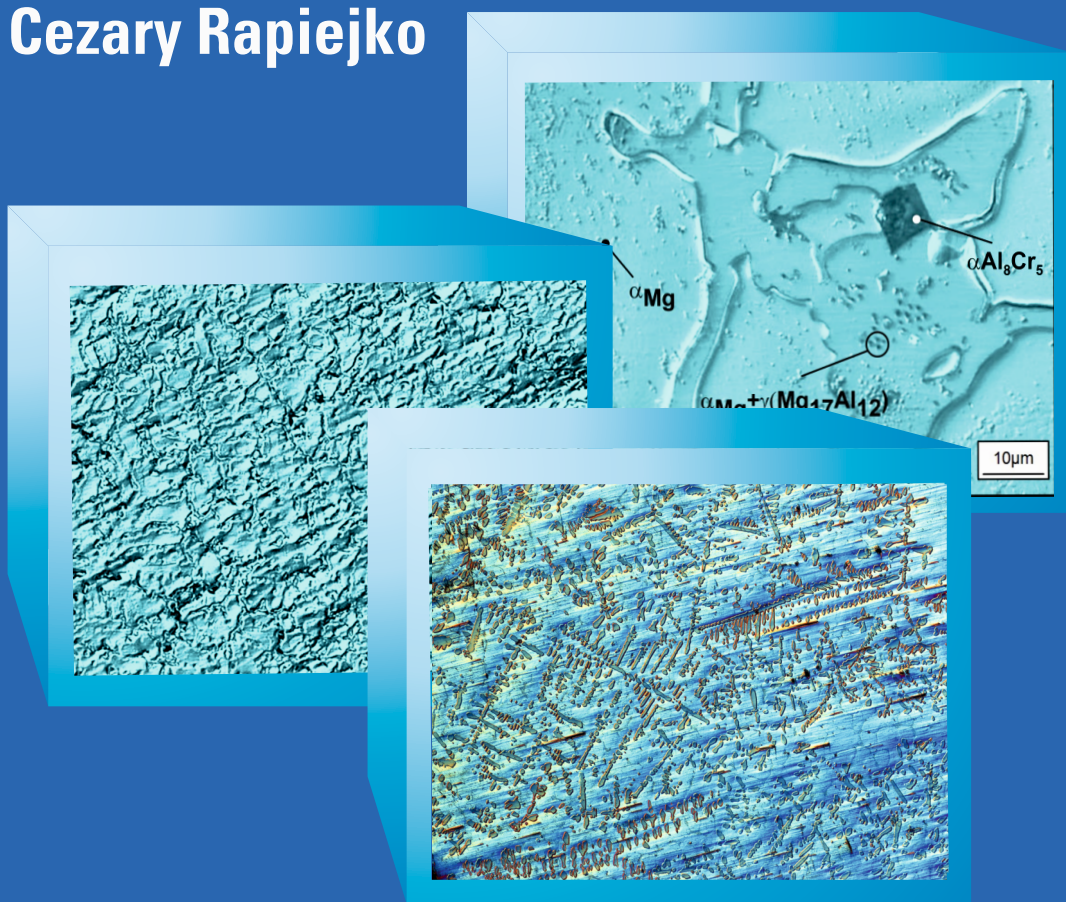


# ODLEWANIE PRECYZYJNE STOPÓW MAGNEZU O PODWYŻSZONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH

Cezary Rapiejko



**Cezary Rapiejko**

**ODLEWANIE PRECYZYJNE STOPÓW  
MAGNEZU O PODWYŻSZONYCH  
WŁAŚCIWOŚCIACH**

**Monografie Politechniki Łódzkiej  
Łódź 2018**

Recenzenci:  
**prof. dr hab. inż. Zbigniew Konopka**  
**dr hab. inż. Ryszard Władysiak**

Redaktor Naukowy Wydziału Mechnicznego  
**prof. dr hab. inż. Tomasz Kapitaniak**

© Copyright by Politechnika Łódzka 2018

Projekt okładki:  
**Agata Niewiadomska**

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**  
**90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223**  
**tel. 42 631-29-52, 42 631-20-87**  
**fax 42 631-25-38**  
**e-mail: [zamowienia@info.p.lodz.pl](mailto:zamowienia@info.p.lodz.pl)**  
**[www.wydawnictwa.p.lodz.pl](http://www.wydawnictwa.p.lodz.pl)**

**ISBN 978-83-7283-876-6**

Nakład 100 egz. Ark. druk. 11,0. Papier offset. 80g, 70 x 100  
Druk ukończono w styczniu 2018 r.  
Wykonano w Drukarni „Quick-Druk” s.c., 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11  
Nr 2233

# SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń .....	5
Streszczenie.....	7
1. Wstęp .....	9
2. Wprowadzenie .....	12
2.1. Magnez i jego stopy .....	12
2.2. Rola dodatków stopowych w stopach magnezu.....	15
3. Technologie odlewania stopów magnezu .....	21
3.1. Topienie magnezu i jego stopów .....	21
3.2. Technologie otrzymywania odlewów ze stopów magnezu .....	22
3.2.1. Odlewanie ciśnieniowe.....	22
3.2.2. Odlewanie pod niskim ciśnieniem.....	23
3.2.3. Odlewanie grawitacyjne .....	23
3.2.4. Zaawansowane techniki odlewnicze .....	23
4. Stopy Mg w technologii wytapianych modeli.....	25
5. Intensywne studzenie form ceramicznych .....	27
6. Cel, zakres i teza pracy .....	28
7. Nowe stopy magnezu na odlewy o podwyższonych właściwościach .....	29
7.1. Obiekt badań .....	29
7.2. Synteza stopów .....	30
7.3. Dobór ilości wprowadzonych dodatków stopowych – plan eksperymentu .....	30
7.4. Technologia topienia.....	32
7.5. Technologia samonośnej formy ceramicznej .....	32
7.6. Inhibitory form i technologia ich nanoszenia.....	34
7.7. Charakterystyki ATD, mikrostruktura i właściwości mechaniczne i tribologiczne nowo opracowanych stopów magnezu .....	37
7.7.1. Opis metodyki badawczej .....	37
7.7.2. Badania mikrostruktury zapraw odlewniczych AlCr15 oraz AlV10.....	40
7.7.3. Wpływ dodatku chromu i wanadu na wybrane krzywe charakterystyczne ATD i mikrostruktury badanych stopów .....	44
7.7.3.1. Analiza krystalizacji i mikrostruktury stopu AM60 i AZ91 .....	44
7.7.3.2. Wpływ dodatków chromu lub/i wanadu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AM60.....	55



7.7.3.3. Wpływ dodatków chromu lub/i wanadu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AZ91 .....	73
7.7.4. Analiza wpływu składu chemicznego na rodzaj powstawania faz w badanych stopach.....	86
7.7.5. Model krystalizacji stopów magnezu z dodatkami pierwiastków wysokotopliwych .....	91
7.7.6. Badania wpływu Cr lub/i V na właściwości mechaniczne badanych stopów w stanie lanym.....	103
7.7.6.1. Wpływ dodatku chromu i wanadu na właściwości mechaniczne nowo opracowanego stopu na bazie stopu AM60 .....	103
7.7.6.2. Wpływ dodatku chromu i wanadu na właściwości mechaniczne nowo opracowanego stopu na bazie stopu AZ91 .....	104
7.7.1. Badania wpływu Cr lub/i V na właściwości tribologiczne: odporność na zużycie ścierne, odporność na zużycie adhezyjne.....	105
7.8. Optymalny skład chemiczny wybranych stopów magnezu .....	109
8. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne nowo opracowanych stopów magnezu.....	113
8.1. Metodyka badań.....	113
8.2. Dobór parametrów intensywnego studzenia form ceramicznych .....	114
8.3. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne nowo opracowanych stopów magnezu.....	120
8.3.1. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stopów na bazie stopu AM60 .....	120
8.3.2. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stopów na bazie stopu AZ91 .....	125
9. Wykorzystanie opracowanej technologii oraz nowo opracowanych stopów do wytwarzania odlewów w warunkach przemysłowych.....	131
10. Podsumowanie .....	134
11. Wnioski końcowe.....	138
Załączniki.....	140
Literatura.....	143
Summary.....	152
Charakterystyka zawodowa autora.....	154
Spis rysunków .....	156
Spis tabel.....	162

## Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń

$\alpha$	– rozpuszczalność domieszki w Mg (% atom.) – kryterium rozpuszczalności,
$\alpha_{\text{Mg}}$	– roztwór stały aluminium w magnezie,
$\alpha_{\text{Al-Cr}}$	– roztwór stały chromu w aluminium,
$\alpha_{\text{Al-V}}$	– roztwór stały wanadu w aluminium,
$\rho$	– gęstość, $\text{kg/m}^3$ ,
$\gamma$	– faza eutektyczna zawarta mikrostrukturze stopów magnezu ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ),
$\tau$	– czas, s,
$\sigma$	– naprężenia normalne jednostkowe, MPa,
$\omega$	– stosunek granicy rozpuszczalności pierwiastka w fazie stałej do granicy jego rozpuszczalności w fazie ciekłej – kryterium rozdziału,
$\omega_s$	– prędkość obrotowa, obr/min,
$\omega_z$	– prędkość obrotowa, obr/min,
$\Delta t$	– różnica temperatury, w metodzie ATD pomiędzy temperaturą rejestracji wybranych punktów charakterystycznych w °C,
A	– wydłużenie względne, %,
AM60	– znormalizowany stop magnezu zgodny z PN-EN 1753:2001,
ATD	– analiza termiczna i derywacyjna,
AZ91	– znormalizowany stop magnezu zgodny z PN-EN 1753:2001,
DSC	– proces odlewania bezpośredniego w technologii odlewania tiksotropowego (j. ang. Direct Squeeze Casting),
$dt/d\tau = f'(\tau)$	– pierwsza pochodna temperatury po czasie $\tau$ , w metodzie ATD: krzywa derywacyjna, krzywa krystalizacji, szybkość stygnięcia stopu, kinetyka procesu w °C/s,
$d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$	– druga pochodna temperatury po czasie $\tau$ , w metodzie ATD: dynamika procesu krystalizacji (dla punktu charakterystycznego) w °C/s <sup>2</sup> ,
E	– moduł Younga, GPa,
EDx	– system mikroanalizy rentgenowskiej (j. ang. Energy Dispersive x-ray Spectroscopy),
HB, HBW	– twardość w skali Brinella,
HP–Mg	– stopy magnezu o wysokiej czystości (j. ang. High Purity),
HPDC	– odlewanie pod wysokim ciśnieniem (j. ang. High Pressure Die Casting),
ISC	– proces odlewania pośredniego w technologii odlewania tiksotropowego (ang. Indirect Squeeze Casting),

LPC	– odlewanie pod niskim ciśnieniem (j. ang. Low Pressure Casting),
MAE	– średni błąd całkowity (j. ang. Mean Absolute Error),
MM_CrV	– nierównowagowa międzymetaliczna faza bogata w Cr i V,
MM_V	– nierównowagowa międzymetaliczna faza bogata w V,
PDS	– programowalna szczelina dla wiązki pierwotnej w dyfraktometrii rentgenowskiej (j. ang. Programmable Divergence Slit)
R <sup>2</sup>	– kwadrat współczynnika korelacji wielowymiarowej,
Ra, Rz, Rm	– parametry chropowatości powierzchni, $\mu\text{m}$ ,
RE, REE	– pierwiastki ziem rzadkich, (j. ang. Rare Earth Elements),
R <sub>m</sub>	– wytrzymałość na rozciąganie, MPa,
R <sub>p0,2</sub>	– umowna granica plastyczności, MPa,
r <sub>r</sub>	– promień atomowy rozpuszczalnika, Å,
r <sub>s</sub>	– promień atomowy substancji rozpuszczanej, Å,
RTG	– system nieniszczących badań jakości odlewów promieniami Rentgena,
SC	– odlewanie w procesie prasowania w stanie ciekłym (j. ang. Squeeze Casting),
SEE	– odchylenie standardowe (j. ang. Standard Error of Estimation),
SSM	– odlewanie w stanie stało-ciekłym (j. ang. Semi Solid Casting),
SVADC	– odlewanie wspomagane super podciśnieniem (j. ang. Super Vacuum Assisted Die Casting),
t	– temperatura w °C, w metodzie ATD: t <sub>A</sub> – temperatura stopu magnezu wyznaczona dla punktu A, t <sub>B</sub> – temperatura stopu magnezu wyznaczona dla punktu B, itd.,
Teut	– temperatura przemiany eutektycznej, °C,
TL	– temperatura likwidus, °C,
TS	– temperatura solidus, °C,
UP–Mg	– stopy magnezu o ultrawysokiej czystości (j. ang. Ultra–High–Purity),
W <sub>r</sub>	– współczynnik wielkości promienia atomowego, %,
VADC	– odlewanie ciśnieniowe wspomagane podciśnieniem (j. ang. Vacuum Assisted Die Casting),
Z = tg(kąt_α)	– tangens nachylenia prostej interpolacyjnej pomiędzy punk- tami charakterystycznymi, w metodzie ATD: dynamika procesu krystalizacji w °C/s <sup>2</sup> .

## STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wybrane aspekty technologii precyzyjnego odlewania stopów magnezu o podwyższonych właściwościach w formach ceramicznych.

Przedstawione wyniki badań dotyczą możliwości otrzymywania odlewów ze stopów magnezu o podwyższonych właściwościach mechanicznych i tribologicznych w technologii wytapianych modeli. Poprawę właściwości stopów magnezu uzyskano w wyniku opracowania składu chemicznego nowych stopów magnezu w oparciu o znormalizowane stopy AM60 i AZ91 oraz parametrów ich krystalizacji stosując intensywne studzenie form ceramicznych. W pracy przedstawiono wpływ dodatków chromu lub/i wanadu na mikrostrukturę, charakterystyczne krzywe ATD oraz właściwości mechaniczne oraz tribologiczne badanych stopów. Dodatkowo przedstawiono wyniki badań dotyczące opracowania innowacyjnej technologii nanoszenia inhibitorów na wewnętrzne ściany formy ceramicznej, których zastosowanie pozwoliło na wykonanie odlewów pozbawionych wad powierzchniowych.

Część pierwsza monografii obejmuje rozdziały 1-5, które zawierają analizę aktualnego stanu wiedzy dotyczącą stopów magnezu, wpływu poszczególnych pierwiastków na ich mikrostrukturę i właściwości. Przedstawiono technologie topienia magnezu i jego stopów wraz ze sposobami wytwarzania atmosfery ochronnej. Następnie przedstawiono najczęściej stosowane technologie odlewnicze wykorzystywane do wytwarzania odlewów ze stopów magnezu. W tej części pracy zwrócono szczególną uwagę na technologię wytapianych modeli pod kątem otrzymywania odlewów ze stopów magnezu.

W drugiej części, w rozdziałach 6-11, przedstawiono cel, tezę i zakres pracy oraz autorskie wyniki badań dotyczące opracowania składów chemicznych nowych stopów magnezu o podwyższonych właściwościach mechanicznych i tribologicznych w odniesieniu do znormalizowanych stopów AM60 i AZ91. Przedstawiono graficzny model krystalizacji nowych stopów magnezu.

W rozdziale 7 przedstawiono analizę doboru dodatków stopowych, przedstawiono technologie wytwarzania form ceramicznych wraz z wynikami wpływu inhibitorów na stan powierzchni odlewów ze stopów magnezu. Przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku chromu lub/i wanadu na wybrane krzywe charakterystyczne ATD oraz mikrostrukturę badanych stopów. Przeprowadzono analizę wpływu składu chemicznego na rodzaj powstawania faz w nowo opracowanych

stopach. Zbudowano model krystalizacji nowo opracowanych stopów magnezu. Przedstawiono właściwości mechaniczne oraz tribologiczne nowo opracowanych stopów. Przedstawiono wyniki optymalizacji składu chemicznego nowo opracowanych stopów pod kątem właściwości mechanicznych i tribologicznych.

W rozdziale 8 zaprezentowano wyniki symulacji komputerowych, które pozwoliły na dobór parametrów technologii intensywnego studzenia nowo opracowanych stopów. Dla nowo opracowanych stopów o optymalnych składach chemicznych przedstawiono wyniki badań wpływu intensywnego studzenia odlewów w formach ceramicznych na wybrane krzywe charakterystyczne ATD, mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne.

W rozdziale 9 zaprezentowano wyniki wdrożenia wyników badań do wytwarzania odlewów z nowo opracowanych stopów magnezu o podwyższonych właściwościach w warunkach produkcyjnych Spółdzielni Pracy „Armatura” w Łodzi. Zaprezentowano wyniki symulacji komputerowych, które umożliwiły dobór parametrów technologicznych do zastosowania intensywnego studzenia wykonanych odlewów z nowo opracowanych stopów wytworzonych w warunkach przemysłowych. Wyniki wykonanej próby przemysłowej potwierdziły, że zastosowanie nowo opracowanych stopów magnezu pozwala uzyskać wysoko jakościowe odlewy w technologii wytapianych modeli.

Praca zakończona jest rozdziałami 10 i 11, które stanowią podsumowanie zrealizowanych badań pozwalających na otrzymywanie z nowo opracowanych stopów odlewów na części maszyn o podwyższonych właściwościach mechanicznych i tribologicznych.

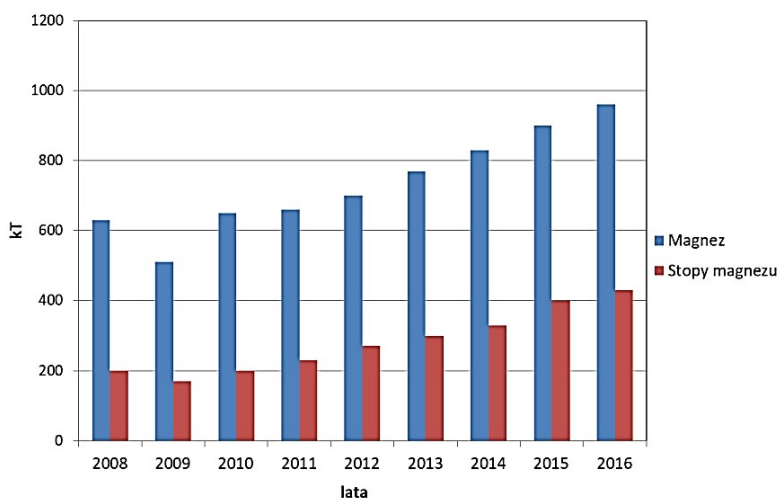
Zwrócono tutaj szczególną uwagę na, wiążącą w swym założeniu, możliwość otrzymania odlewów na części maszyn w formach ceramicznych ze stopów magnezu w technologii precyzyjnego odlewania metodą wytapianych modeli charakteryzujących się w stanie lanym podwyższonymi właściwościami mechanicznymi oraz tribologicznymi.

## 1. WSTĘP

W ostatnich latach w Unii Europejskiej (UE) coraz większy nacisk kładziony jest na ochronę środowiska między innymi przez eliminację emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery. Dotyczy to przede wszystkim obszarów energetyki, jak również transportu. Restrykcje UE opublikowano w pracach [1-3]. W zakresie transportu samochodowego tendencje konstrukcyjne są ukierunkowane na stosowanie silników o małej pojemności (j. ang. downsizing) posiadających stosunkowo dużą moc, które emitują znacznie mniej zanieczyszczeń dzięki zastosowaniu nowych technologii [4]. Wielu producentów redukuje wielkość rozmiarów i pojemności silnika poprzez redukcję ilości cylindrów, dodając urządzenia zwiększające moment obrotowy (pobudzające), stosując turbodoładowania oraz nowoczesne technologie bezpośredniego wtrysku paliwa. Zmniejszenie liczby cylindrów redukuje ilość powierzchni tarcia w silniku, zwiększając tym samym jego wydajność [5, 6]. Ponadto zmniejszenie wielkości silnika powoduje mniejszą masę pojazdu, co również jest bardzo istotne z punktu widzenia zużycia paliwa, zwiększając efektywność pojazdu mierzoną większym zasięgiem oraz mniejszą emisją CO<sub>2</sub> do atmosfery. Redukcja całkowitej masy pojazdu (j. ang. mass reduce) jest drugim kluczowym zagadnieniem konstruktorów współczesnych pojazdów, polegającym na zastępowaniu materiałów o dużej gęstości na rzecz materiałów lekkich (j. ang. lightweight). Obniżanie masy pojazdów jest najbardziej opłacalnym sposobem na zmniejszenie zużycia paliwa oraz emisji gazów cieplarnianych z sektora transportu. Ocenia się, że wyeliminowanie 10% masy całkowitej pojazdu poprawia zużycie paliwa w zakresie 7-10%. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że każdy kilogram zmniejszonej masy w pojeździe spowoduje redukcję dwutlenku węgla o około 20 kg [7].

Podobne trendy polegające na odciażaniu masy widoczne są w przemyśle lotniczym oraz kosmonautyce poprzez poszukiwanie nowych rozwiązań mających na celu znalezienie możliwości zmiany elementów konstrukcyjnych ze stopów aluminium na materiały o znacznie mniejszej masie. Zmniejszenie masy konstrukcji kadłuba, układu i elementów wnętrza o 30% pozwoli na wzrost zdolności operacyjnej o 10%, jak również spowoduje zmniejszenie bezpośrednich kosztów o 10% i wreszcie zmniejszenie zużycia paliwa o 10%, co pozwoli na zmniejszenie oddziaływania na środowisko w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń, jak również hałasu [8].

Materiały zazwyczaj stosowane w pojazdach samochodowych oraz statkach powietrznych to m.in. stal, żeliwo oraz stopy lekkie, przede wszystkim stopy aluminium. Gęstość stali wynosi około  $\rho = 7,8 \text{ g/cm}^3$ , gęstość żeliwa w zależności od gatunku wynosi  $\rho = 6,8\text{--}7,7 \text{ g/cm}^3$ , natomiast gęstość stopów aluminium wynosi około  $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$ . W ostatnich latach coraz częściej w przemyśle motoryzacyjnym stosuje się stopy magnezu, których gęstość jest 4,3 razy mniejsza od gęstości stali oraz 1,5 razy mniejsza od stopów aluminium i wynosi około  $\rho = 1,8 \text{ g/cm}^3$ . Stopy magnezu charakteryzują się gorszymi właściwościami mechanicznymi oraz ograniczonym zakresem temperatury pracy w porównaniu do powszechnie stosowanych materiałów w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym oraz kosmonautyce [9, 10], co powoduje, że ich zastosowanie jest ograniczone. Najczęściej stopy magnezu są stosowane na m.in.: obudowy skrzyń biegów, elementy konstrukcyjne siedzeń, kokpitów, stelaże kierownic, elementy karoserii, obręcze kół (felgi) oraz realizowane są prace nad lekkimi blokami silników stosowanymi w przemyśle motoryzacyjnym [11-13]. Pomimo stosunkowo niskich właściwości, którymi charakteryzuje się magnez i jego stopy, ich produkcja oraz sprzedaż na rynkach światowych cały czas wzrasta. Największym producentem oraz eksporterem magnezu oraz jego stopów są Chiny. Z raportu przedstawionego ze sprzedaży wynika, że jest to materiał przyszłościowy [14]. Na rysunku 1 przedstawiono tendencje wzrostu eksportu z Chin magnezu i jego stopu w kilotonach (kT) w latach 2008-2016.



Rys. 1. Eksport magnezu i jego stopów z Chin w latach 2008-2016 [14]

Poprawienie właściwości mechanicznych stopów magnezu wymaga prowadzenia interdyscyplinarnych badań w obszarze projektowania i doboru składu chemicznego, optymalizacji składów chemicznych, jak również badań ich mikrostruktury, morfologii, technologii odlewniczych, obróbek cieplno-chemicznych, cieplno-plastycznych oraz badań korozyjnych. Za pomocą tak realizowanych badań będzie możliwe otrzymanie w przyszłości lekkiego, funkcjonalnego materiału, który będzie charakteryzował się stosunkowo wysokimi właściwościami mechanicznymi, odpornością na zużycie oraz odpornością korozyjną.



## 2. WPROWADZENIE

### 2.1. Magnez i jego stopy

Magnez ze względu na stosunkowo niskie właściwości jako metal nie znajduje praktycznego zastosowania, dlatego w aplikacjach przemysłowych znajdują zastosowanie jego stopy [15-17]. Właściwości mechaniczne magnezu w stanie litym wynoszą odpowiednio: wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  wynosi 80-120 MPa, granica plastyczności około  $R_e = 20$  MPa, wydłużenie  $A = 4-6\%$ , a twardość około 30 HBW [17, 18]. Właściwości stopów magnezu są uzależnione od składu chemicznego oraz technologii otrzymywania odlewów. Najczęściej spotykanymi pierwiastkami wchodzącymi w skład stopów magnezu są aluminium, cynk, mangan, krzem, cyrkon oraz metale ziem rzadkich, które tworzą pięć podstawowych grup stopów magnezu [8, 17, 19].

Oznaczenia komercyjnych stopów magnezu bazują na kodzie literowym określającym ich skład chemiczny, w którym dwie pierwsze litery oznaczają podstawowe składniki stopowe. W tabeli 1 przedstawiono oznaczania literowe, które reprezentują poszczególne – główne składniki wchodzące w skład stopów magnezu [8, 20].

Tabela 1. Oznaczenia literowe głównych składników wchodzących w skład stopów magnezu [8, 20]

Litera kodu	Pierwiastek
A	aluminium
B	bismut
C	miedź
D	kadm
E	metale ziem rzadkich
F	żelazo
G	magnez
H	tor
J	fosfor
K	cyrkon
L	lit
M	mangan
N	nikiel
P	ołów
Q	srebro
R	chrom
S	krzem
T	cyna

W	Itr
Y	antymon
Z	cynk

W zależności od składu chemicznego wyróżnia się kilka podstawowych podgrup stopów magnezu [17, 19-22]. Podstawowym podziałem stopów magnezu jest podział na stopy zawierające oraz niezawierające w swoim składzie aluminium.

Najczęściej stosowane są stopy na bazie systemu Mg–Al, w skład tej grupy wchodzi Mg–Al–Zn (należący do serii stopów AZ) i Mg–Al–Mn (seria AM). Stopy te charakteryzują się słabą odpornością na pełzanie, co powoduje że takie materiały nie nadają się do stosowania powyżej 120°C. Inną grupą stopów zawierających aluminium są stopy: Mg–Al–RE (seria AE) z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich (ang. RE lub REE), Mg–Al–Sr (seria AJ), Mg, Al, Ca, Sr (seria AxJ), które charakteryzują się lepszą odpornością na pełzanie, ponieważ w ich mikrostrukturach występują inne fazy powstałe na granicach ziarna na skutek wprowadzenia dodatków stopowych, takich jak: Al–RE, Al–Sr lub Al–Ca, które są stabilnymi związkami o stosunkowo wysokiej temperaturze topnienia. Maksymalna temperatura pracy tych stopów nie przekracza 180°C [17].

Najczęściej spotykane są następujące grupy stopów magnezu zawierające w swoim składzie aluminium:

Mg–Al,  
Mg–Al–Ca–RE,  
Mg–Al–Mn,  
Mg–Al–RE,  
Mg–Al–Sr,  
Mg–Al–Zn,  
Mg–Al–Zn–Mn,  
Mg–Zn–Al–Ca.

Wśród stopów niezawierających aluminium najczęściej spotykane są stopy magnezu zawierające Zr stopy, takie jak Mg–Zn–Zr (seria ZK), Mg–Nd–Y–Zr (seria WE), Mg–Ag–Nd–Zr (seria QE), Mg–Gd–Nd–Zr (Elektron 21), Mg–Zn–RE–Zr (seria ZE), Mg–Th–Zr. Stopy te są stosowane głównie do odlewania grawitacyjnego, a ich maksymalna temperatura pracy wynosi około 300°C. Dodatki pierwiastków ziem rzadkich RE znacznie poprawiają plastyczność, odporność na pełzanie i zwiększają wytrzymałość w podwyższonej temperaturze [25, 26].

Najczęściej spotykane są następujące grupy stopów magnezu niezawierających w swoim składzie aluminium:

Mg–Mn,  
Mg–Si,  
Mg–Zr,  
Mg–Zn–Zr,  
Mg–RE–Zr,  
Mg–RE–Zn  
Mg–Ag–RE–Zr,  
Mg–Y–RE–Zr.

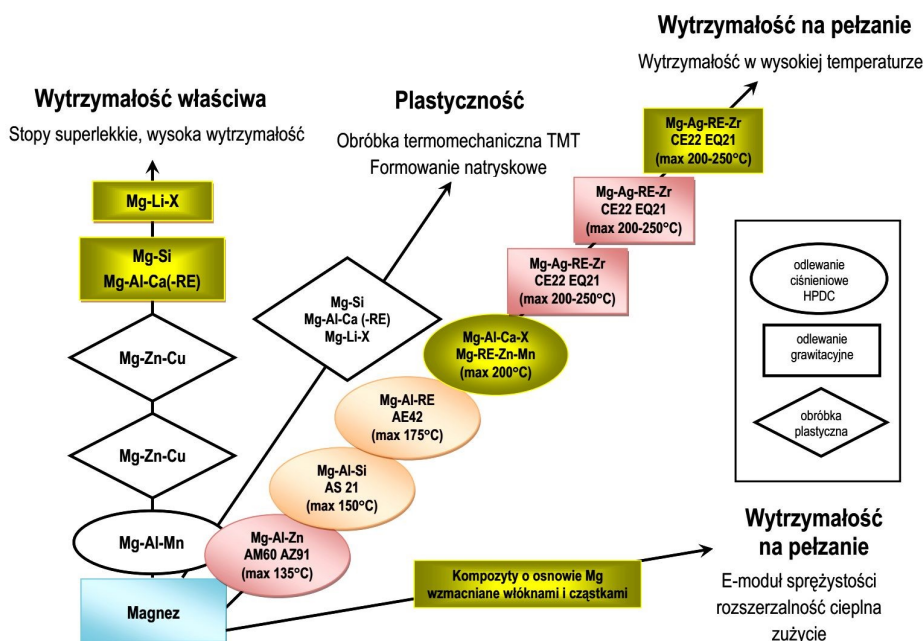
W pracy [17] wyróżniono grupy stopów magnezu zawierające tor, który ze względu na ich radioaktywne oddziaływanie są wycofywane z użytku przemysłowego. Do tych stopów należą:

Mg–Th–Zr,  
Mg–Th–Zn–Zr,  
Mg–Ag–Th–RE–Zr.

Do zastosowań w podwyższonej temperaturze wynoszącej powyżej 200°C wykorzystywane są stopy magnezu niezawierające w swoim składzie aluminium. Głównymi składnikami tych stopów są: cyrkon, metale ziem rzadkich, srebro oraz tor [17, 25-29]. W komercyjnych stopach magnezu występują w nieznaczných ilościach miedź, nikiel, żelazo i kobalt, które zwiększają skłonność do korozji, poprzez wydzielanie związków katodowych w trakcie ich krzepnięcia. Wpływ poszczególnych dodatków stopowych na właściwości stopów magnezu dokładnie opisano w rozdziale 2.2 niniejszej monografii.

W nowo opracowywanych stopach magnezu dąży się do minimalizacji albo wręcz eliminacji tych pierwiastków ze składu chemicznego poprzez wytwarzanie stopów o wysokiej czystości HP–Mg lub ultrawysokiej czystości UP–Mg [17, 30-32]. Stopom lekkim o osnowie magnezu stawia się wysokie wymagania eksploatacyjne, które obejmują zwiększoną odporność na pękanie, lepszą plastyczność i lepszą wytrzymałość. Podwyższenie właściwości mechanicznych stopów magnezu wymaga w przyszłości prowadzenia szeregu interdyscyplinarnych badań w obszarze projektowania i doboru składu chemicznego, optymalizacji składów chemicznych, badań ich mikrostruktury, morfologii, technologii otrzymywania, obróbek cieplno-chemicznych, cieplno-plastycznych oraz badań korozyjnych. W pracach [17, 23, 24] opisano kierunki rozwoju stopów magnezu

ze względu na właściwości mechaniczne oraz technologie otrzymywania, które schematycznie przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Kierunki rozwoju stopów magnezu [23, 24]

## 2.2. Rola dodatków stopowych w stopach magnezu

W rozdziale 2.1 opisano podział stopów magnezu ze względu na występujące dodatki stopowe z ogólną charakterystyką ich zastosowań. Wprowadzone dodatki stopowe w różny sposób wpływają na właściwości stopów magnezu. Najczęściej spotykanymi dodatkami stopowymi komercyjnych stopów magnezu są przede wszystkim aluminium, cynk i mangan.

**Aluminium** tworzy z magnezem układ fazowy z eutektyką w temperaturze 437°C, który składa się z roztworu stałego  $\alpha_{Mg}$ , mieszaniny eutektycznej  $\alpha_{Mg}$  i fazy międzymetalicznej  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Występowanie fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  powoduje zwiększenie twardości, wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  w stopach magnezu. Wraz ze wzrostem stężenia aluminium wzrasta granica plastyczności oraz lejuć, zmniejsza się skurcz odlewniczy, ale stop wykazuje tendencje do tworzenia mikroporowatości. W stopach odlewniczych stężenie glinu zawiera się w granicach 1,6-10% [33]. W stopach do obróbki plastycznej maksymalna ilość aluminium nie powinna

przekraczać 9% [15, 17, 34]. Występująca faza  $Mg_{17}Al_{12}$  jest nietrwałą w podwyższonej powyżej  $120^{\circ}C$  [8, 17], która również powoduje pękanie na gorąco [35]. Z tego powodu stosowalność tych stopów na części maszyn jest ograniczona.

**Cynk** z magnezem tworzy w temperaturze  $340^{\circ}C$  układ fazowy z eutektyką, który składa się z roztworu stałego  $\alpha_{Mg}$  oraz roztworu stałego wtórnego  $\beta(Mg_7Zn_3)$ , który w temperaturze  $312^{\circ}C$  ulega eutektoidalnemu rozkładowi na mieszaninę  $\alpha_{Mg}$  oraz roztworu stałego wtórnego  $\gamma(MgZn)$  [17, 36]. Występowanie cynku podobnie jak aluminium powoduje zwiększanie wytrzymałości na rozciąganie oraz granicy plastyczności w temperaturze otoczenia. W stopach odlewniczych stężenie cynku zawiera się w granicach 0,2-6,5% [33]. Do stopów magnezu z cynkiem są również wprowadzane inne dodatki, takie jak cyrkon, metale ziem rzadkich w celu uzyskania jeszcze wyższych właściwości mechanicznych [8, 17]. Cynk zwiększa lejność stopu [8], jak również ogranicza niekorzystny wpływ żelaza, niklu oraz miedzi, które są przyczyną korozji stopów magnezu [8, 17, 37, 38].

**Mangan** jest pierwiastkiem, który występuje prawie we wszystkich stopach magnezu i jego stężenie w odlewniczych stopach zazwyczaj zawiera się w granicach od 0,1 do 0,75% [33]. Ilość manganu, który może być dodawany jest ograniczona stosunkowo niską rozpuszczalnością w magnezie. Stopy handlowe zawierające mangan rzadko zawierają ponad 1,5% wagowych, w obecności aluminium, stała rozpuszczalność manganu jest ograniczona do około 0,3% wagowych [39]. Maksymalne stężenie tego pierwiastka może wynosić do 2,5% [17]. W grupie stopów Mg–Al wchodzi w skład różnych faz międzymetalicznych. Mangan w nieznanym stopniu poprawia granicę plastyczności, zwiększa odporność na pękanie oraz zwiększa twardość stopów zawierających aluminium. Wpływa korzystnie na spawalność stopów magnezu. Mangan ogranicza niekorzystny wpływ żelaza, który jest przyczyną korozji stopów magnezu w szczególności w stopach zawierających aluminium [8, 15, 17]. W stopach tych tworzy się faza  $Al_8(Mn, Fe)_5$ , która poprawia odporność na korozję poprzez usunięcie cząstek Fe z stopu magnezu [40, 41].

**Lit** jest pierwiastkiem charakteryzującym się niską gęstością, która wynosi  $0,536 \text{ g/cm}^3$  [42]; dzięki tej właściwości jest traktowany jako dodatek obniżający gęstość stopów magnezu. Wpływa on na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie, powodując jednocześnie wzrost plastyczności. W nielicznych stopach odlewniczych stężenie litu zawiera się w granicach od 0 do 0,2% [33]; spowodowane to jest między innymi jego wysoką ceną [17, 39].

**Beryl** jest pierwiastkiem tylko nieznacznie rozpuszczalnym w magnezie. Wprowadzenie do stopu magnezu około 0,001% powoduje zmniejszenie tendencji do utleniania powierzchni stopionego metalu podczas topienia, odlewania i spawania. Może być z powodzeniem stosowany na odlewy ciśnieniowe i stopów przerobionych plastycznie [17, 39]. Beryl wprowadzony do stopów magnezu zapobiega jego zapalaniu, co jest bardzo istotne z punktu widzenia technologicznego [44].

**Cyna** w stopach magnezu tworzy fazę  $Mg_2Sn$ , która wpływa na poprawę plastyczności stopu oraz powoduje zmniejszenie tendencji stopu magnezu do pęknięć w czasie obróbki plastycznej [17, 45, 46].

**Cyrkon** ma silny wpływ na rozdrobnienie ziarn stopów magnezu. Dodawany jest do stopów zawierających cynk, metale ziem rzadkich, tor lub kombinacji tych pierwiastków, w których powoduje silne rozdrobnienie ziarn do chwili granicznej rozpuszczalności w cieple stałym. Jednak nie może być stosowany do stopów magnezu zawierających takie pierwiastki jak: Al, Mn, Si, Fe, Ni, Co, Sn i Sb, ponieważ jego działanie jest nieskuteczne, gdyż tworzy z nimi trwałe związki, w wyniku czego zostaje usunięty z roztworu stałego. Ponadto cyrkon tworzy fazy międzymetaliczne z innymi pierwiastkami obecnymi w stopie, takimi jak: węgiel, azot, tlen i wodór [17, 39, 47, 48].

**Itr** posiada stosunkowo wysoką rozpuszczalność w magnezie (12,4%). Do stopów magnezu dodawany jest z metalami ziem rzadkich w celu podwyższenia odporności na pełzanie w temperaturze 300°C. Występuje jako dodatek stopowy stopów komercyjnych WE54 i WE43 w stężeniu 4-5,5% Y, którym nadaje dobre właściwości w podwyższonej temperaturze do około 250°C [17, 39]. Wprowadzony do stopów magnezu powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie [49, 50], a w dodatku z cerem wpływa na poprawę granicy plastyczności [51, 52]. Itr wprowadzony do stopu magnezu wpływa również na rozdrobnienie jego mikrostruktury [53].

**Krzem** wprowadzony do stopów magnezu poprawia leżność stopu, w stanie ciekłym. Jeżeli w stopach magnezu występuje żelazo, jego obecność zmniejsza odporność na korozję stopów magnezu [17, 39]. Jego obecność powoduje zmianę sprężystości stopu magnezu oraz wzrost twardości [8]; wraz ze wzrostem stężenia krzemu w stopie wzrasta wytrzymałość na rozciąganie, ale maleje wydłużenie względne stopów. Obecność w stopie magnezu krzemu zwiększa odporność na pełzanie w podwyższonej do 250°C temperaturze [54]. Graniczna wartość stężenia krzemu w odlewniczych stopach magnezu wynosi 0,5% [33].

**Metale ziem rzadkich (RE)** – najczęściej stosowane w stopach magnezu są to związki tzw. miszmetal albo dydymu. Miszmetal jest mieszaniną metali ziem rzadkich zawierającą ok. 50% Ce (ceru), pozostałą część stanowią głównie La (lantan) i Nd (neodym), natomiast dydym jest mieszaniną ok. 85% Nd i 15% Pr (prazeodymu) [17, 39]. W najczęściej spotykanych stopach magnezu metale ziem rzadkich występują jako mieszaniny ceru, lantanu, neodymu oraz prazeodynu [55, 56]. Wprowadzane do stopów magnezu dodatki RE podzielone są na dwie grupy: lekkie i ciężkie. Do grupy dodatków lekkich należą takie pierwiastki, jak: Ce, Pr, Pm (promet). Natomiast do grupy dodatków ciężkich należą: Er (erb), Dy (dysproz), Gd (gadolin) [52, 55]. Dodatki metali ziem rzadkich znacznie poprawiają plastyczność, odporność na pełzanie, zwiększają wytrzymałość w podwyższonej temperaturze [17, 25, 26, 39, 57], jak również zmniejszają porowatość w odlewach [17, 56]. W odlewniczych stopach magnezu stężenie RE zawiera się w granicach od 0 do 4,4% [33].

**Miedź** jeśli występuje w ilości przekraczającej 0,05% wagowych, to niekorzystnie wpływa na odporność korozyjną stopów magnezu [17, 39, 58]. Jej obecność zwiększa wytrzymałość w wysokiej temperaturze [17, 39] oraz w wyniku powstania fazy  $Mg_2Cu$  powoduje podwyższenie twardości stopów magnezu [59]. W odlewniczych stopach magnezu stężenie miedzi może wynosić nawet do 3% [33].

**Nikiel**, podobnie jak żelazo, miedź, kobalt, występując nawet w małych ilościach zmniejsza odporność na korozję stopów magnezu [17, 39, 57]. W odlewniczych stopach magnezu stężenie niklu może zawierać się w zakresie 0,01-0,03%, ale dla maksymalnej odporności na korozję jego stężenie nie powinno przekraczać 0,005% [17, 33, 39].

**Srebro** polepsza właściwości mechaniczne oraz wytrzymałość na pełzanie stopów magnezu zawierających RE lub RE i Th, które nie zawierają w swoim składzie chemicznym aluminium. Poprawa właściwości mechanicznych następuje w wyniku utwardzenia wydzieleniowego [17, 33, 60]. W odlewniczych stopach magnezu stężenie srebra może zawierać się w zakresie 1,3-3% [17, 33, 39].

**Tor** zwiększa wytrzymałość na pełzanie stopów magnezu w temperaturach do 370°C dzięki występującej fazie  $Mg_{23}Th_6$  [52]. Najczęściej spotykane są stopy zawierające około 2-3% toru w połączeniu z cynkiem, cyrkonem lub manganem. Tor poprawia spawalność stopów zawierających cynk [17, 39], ale ze względu na jego radioaktywne oddziaływanie stopy te są wycofywane z użytku przemysłowego [17].

**Wapń** jest dodatkiem niewystępującym w stopach magnezu, pełni funkcje pomocnicze przy topieniu stopów magnezu. W warunkach przemysłowych jest dodawany w bardzo małych ilościach i jest specjalnym składnikiem stopowym, który pełni podwójną rolę: po dodaniu do stopów odlewniczych bezpośrednio przed odlewaniem, zmniejsza utlenianie w stanie stopionym, jak również podczas obróbki cieplnej, co zwiększa zdolność do walcowania blach magnezu. Dodatek wapnia nie powinien przekraczać 0,3%, ponieważ blacha magnezowa będzie podatna na pękanie w trakcie spawania [17, 39]. Aktualnie prowadzone badania wykazują, że wapń wprowadzony do stopów magnezu przyczynia się do powstawania stabilnego w wysokiej temperaturze związku  $Mg_2Ca$ , który może poprawić odporność na pełzanie i odporność na utlenianie przy podwyższonej temperaturze [61-63]. Wprowadzony do stopów z cynkiem powoduje tworzenie się fazy potrójnej  $Ca_2Mg_6Zn_3$ , opisywanej również jako  $Ca_3Mg_xZn_{15-x}$ , która wpływa na zwiększenie mikrotwardości stopów magnezu [64].

**Żelazo**, podobnie jak nikiel, miedź, kobalt, występując nawet w małych ilościach zmniejsza odporność na korozję stopów magnezu [17, 39, 57]. W stopach magnezu z manganem tworzy fazy Al–Mn–Fe, które na granicy z fazą  $\alpha_{Mg}$  inicjują korozję w wyniku działania „mikro – galwanicznego” [65, 66]. W odlewniczych stopach magnezu stężenie żelaza może maksymalnie wynosić 0,05%, ale dla maksymalnej odporności na korozję jego stężenie nie powinno przekraczać 0,005% [17, 33, 39].

W tabeli 2 przedstawiono wpływ poszczególnych dodatków stopowych na zmianę odpowiednich właściwości stopów magnezu.

Tabela 2. Wpływ poszczególnych dodatków stopowych na właściwości stopów magnezu [8, 27, 32, 58]

Właściwość	Dodatek stopowy – pierwiastek
wytrzymałość na rozciąganie	Al, Li, Mn, Y, metale ziem rzadkich, Th, Zn
twardość	Al, Si
wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej temperaturze	Ag (tylko z dodatkiem RE), Ag (z dodatkiem Th bez dodatku Al, Mn), Y, Ce, Cu
wydłużenie, plastyczność, zdolność kształtowania plastycznego	Li, Zr, In
wytrzymałość na pełzanie	Ag (tylko z dodatkiem RE), Ca, Mn, RE, Si, Th, Y, Zr



Tabela 2 (cd.)

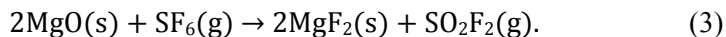
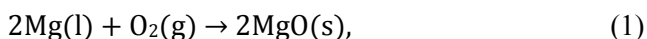
rozdrobnienie ziarna, rozdrobnienie mikrostruktury	Ca, Mn, Zn, Zr, Ce Y, Nd, Si, Zr, RE
spawalność	Mn, Th
moduł sprężystości	Si, Be
lejność	Al, Zn
redukcja utleniania ciekłego stopu	Be
redukcja skurczu podczas krzepnięcia	Sr
odporność korozyjna:	
wpływają na pasywację powierzchni	Al, Be, Si, Ge, Ga, P, Th
zwiększają odporność korozyjną	Mn, Ga, Zn, Ca, V, Ti, Zr

### 3. TECHNOLOGIE ODLEWANIA STOPÓW MAGNEZU

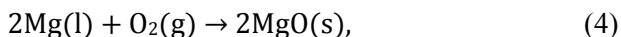
#### 3.1. Topienie magnezu i jego stopów

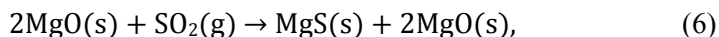
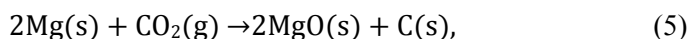
Magnez i jego stopy w odróżnieniu do stopów aluminium, nie ma tendencji do tworzenia ciągłej, nieprzepuszczalnej warstwy tlenkowej na lustrze stopionego stopu, która ogranicza dalsze utlenianie, w związku z tym faktem stopy magnezu tworzą luźną, przepuszczalną powłokę tlenkową na stopionej powierzchni metalu. Pozwala ona na przemieszczanie się tlenu w głąb kąpeli, który inicjuje proces spalania ciekłego stopu poniżej warstwy tlenkowej znajdującej się na jego powierzchni. W celu eliminacji tlenu oraz reakcji spalania w trakcie topienia magnezu i jego stopów niezbędne jest stosowanie atmosfery ochronnej. Atmosferę ochronną wytwarza się zazwyczaj dzięki stosowaniu gazów ochronnych lub przez zastosowanie odpowiednich związków chemicznych – topników (ang. flux) [66, 67, 98]. Zadaniem topników stałych, którymi zazwyczaj są związki soli zawierające  $\text{CaF}_2$ , jest przede wszystkim wytworzenie atmosfery ochronnej lub/i działanie rafinujące [98].

Jednym z najczęściej stosowanych związków występujących w gazach do wytwarzania atmosfery ochronnej są związki zawierające fluor lub siarkę. Są one aktywnymi pierwiastkami pomagającymi w budowie stabilnej warstwy ochronnej na powierzchni stopionego stopu. Najczęściej stosowanymi gazami ochronnymi stosowanymi w technologiach topienia magnezu i jego stopu są mieszaniny: powietrze/ $\text{SF}_6$ , powietrze/ $\text{CO}_2$ / $\text{SF}_6$ ,  $\text{Ar}/\text{SF}_6/\text{NF}_3$ ,  $\text{CO}_2/\text{SF}_6$  oraz  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$ . Stosowanie gazu  $\text{SF}_6$  jest skutecznym inhibitorem utleniania stopów magnezu. Dokładny mechanizm powstawania warstwy ochronnej nadal nie jest poznany, ale ogólnie wiadome jest, że naturalną tlenkową warstwę ochronną z  $\text{MgF}_2$  można uzyskać w wyniku zachodzących reakcji [66-73]:



Zastosowanie jako gazów ochronnych mieszaniny  $\text{SO}_2/\text{CO}_2$  również powoduje tworzenie się tlenkowej warstwy ochronnej pomiędzy stopem a mieszaniną gazową najprawdopodobniej w wyniku zachodzących reakcji [72]:





gdzie: (g) – oznacza gaz,

(l) – oznacza ciecz,

(s) – oznacza warstwę ochronną.

### 3.2. Technologie otrzymywania odlewów ze stopów magnezu

Dynamicznie wzrastająca potrzeba zastosowań stopów lekkich, przede wszystkim stopów magnezu, w przemyśle motoryzacyjnym, obronnym, kosmicznym, lotniczym i elektronicznym spowodowała rozwój technologii odlewniczych [16, 66, 74]. Odlewy ze stopów magnezu najczęściej otrzymuje się takimi metodami, jak: odlewanie ciśnieniowe, niskociśnieniowe, podciśnieniowe, odlewania metodą pełnej formy, metodą wytapianych modeli oraz w formach piaskowych [66]. Rozwijane są również zaawansowane, bardziej skomplikowane, technologie odlewnicze polegające na wykorzystywaniu stopu w stanie ciekłym lub w stałociekłym (SSM), takie jak: odlewanie tiksotropowe [15, 24, 75] oraz odlewanie w procesie prasowania w stanie ciekłym (SC) [15, 24].

#### 3.2.1. Odlewanie ciśnieniowe

Ze względu na silną reaktywność stopów magnezu i konieczność stosowania atmosfery ochronnej stopy magnezu odlewane są przede wszystkim w technologii ciśnieniowej z gorącą lub zimną komorą (HPDC). Stopy magnezu charakteryzują się bardzo dobrą lejnością, co pozwala na uzyskiwanie odlewów cienkościennych i o złożonych kształtach. Magnez w stosunku do aluminium cechuje się mniejszym powinowactwem do żelaza występującego w stali narzędziowej, co prowadzi do znacznie krótszych cykli odlewania i większej żywotności form ciśnieniowych w operacjach odlewniczych. Technologia ta pozwala na otrzymywanie odlewów charakteryzujących się wysokimi właściwościami [16, 66, 74]. W technologii odlewania ciśnieniowego stopów magnezu stosuje się również proces odlewania wspomaganego podciśnieniem (VADC) [66, 76-79] oraz przy zastosowaniu superpodciśnienia (SVDC) [66, 80, 81].

### 3.2.2. Odlewanie pod niskim ciśnieniem

Wykonywanie odlewów ze stopów magnezu w technologii niskiego ciśnienia (LPC) odbywa się głównie w formach metalowych (kokilach). Jest to technologia konkurencyjna do technologii odlewania ciśnieniowego, ponieważ pozwala uzyskiwać odlewy pozbawione porowatości i jest znacznie tańsza, ale w przypadku odlewów ze stopów magnezu nie pozwala na otrzymywanie odlewów o grubości ścianki poniżej 3 mm [66, 82].

### 3.2.3. Odlewanie grawitacyjne

Wśród technologii odlewniczych grawitacyjnych odlewy ze stopów magnezu wytwarza się w formach piaskowych, w kokilach oraz metodą pełnej formy i wytapianych modeli [66]. Technologie te są rzadziej stosowane z kilku powodów, do których należą między innymi gorsze właściwości mechaniczne odlewów, chropowatość powierzchni, dokładność wymiarowa. Ponadto w technologii odlewania w formach piaskowych oraz w formach ceramicznych w technologii wytapianych modeli występuje konieczność stosowania inhibitorów w materiałach formy lub/i rdzeni, ze względu na silną reaktywność ciekłego stopu z materiałem formy lub/i rdzeni [15, 16, 24, 66].

### 3.2.4. Zaawansowane techniki odlewnicze

Do zaawansowanych technik odlewniczych należą przede wszystkim odlewanie tiksotropowe [15, 24, 75] oraz odlewanie w procesie prasowania w stanie ciekłym [15, 24]. Technologia odlewania tiksotropowego (odlewania w stanie stało-ciekłym) w ostatnich latach jest coraz silniej rozwijana w krajach przemysłowo rozwiniętych do otrzymywania wysoko jakościowych odlewów ze stopów lekkich, w tym stopów magnezu stosowanych w przemyśle elektronicznym, motoryzacyjnym oraz lotniczym. Odlewy ze stopów magnezu otrzymane w tej technologii w stosunku do otrzymanych w technologii ciśnieniowej charakteryzują się: znacznie mniejszą porowatością gazową i skurczową, mniejszą ilością tlenków i wtrąceń (żużli), co wpływa na ich znacznie wyższe właściwości mechaniczne [82-85]. Inną technologią odlewniczą należącą do zaawansowanych technik odlewniczych, w której otrzymuje się odlewy ze stopów magnezu jest odlewanie w procesie prasowania w stanie ciekłym, która inaczej nazywana jest odlewaniem

ściskającym. W tej technologii stop wciskany jest do formy odlewniczej z zachowaniem przepływu metalu pod bardzo wysokim ciśnieniem, które zazwyczaj wynosi powyżej 100 MPa. Zastosowanie wysokiego ciśnienia oraz małe prędkości przepływu stopu, które wynoszą poniżej 0,5 m/s zapewniają stosunkowo małe lub w ogóle niewystępujące turbulencje w strudze przepływającego stopu. Eliminacja przepływu turbulentnego wspomaganego wysokim ciśnieniem może wpływać na usunięcie zarówno porowatości gazowej, jak i skurczowej w odlewie. Technologia ta pozwala na przegrzanie stopu w minimalnym stopniu, co jest korzystne z punktu widzenia właściwości fizykochemicznych stopów, a następnie właściwości odlewów, ponieważ jej ideą jest stosowanie wysokiego ciśnienia, a stop może znajdować się w stanie stało-ciekłym.

W ramach tej technologii istnieją dwa typy procesów odlewniczych: odlewanie bezpośrednie (DSC) oraz pośrednie (ISC) [82]. Odlewy stopów lekkich, w tym z magnezu, otrzymane w tej technologii charakteryzują się stosunkowo wysokimi właściwościami mechanicznymi, które wynikają z rozdrobnionej mikrostruktury [82, 87]. Wadą technologii jest jej wysoki koszt oprzyrządowania odlewniczego, podobnie jak w przypadku technologii do odlewania tiksotropowego oraz odlewania ciśnieniowego.

#### 4. STOPY Mg W TECHNOLOGII WYTAPIANYCH MODELI

Technologia wytapianych modeli nie jest powszechnie stosowana do otrzymywania odlewów ze stopów magnezu, co jest spowodowane bardzo silną reaktywnością magnezu zarówno z atmosferą, jak również z ceramicznym materiałem formy [93-95]. Ogólnie można przyjąć, że w trakcie odlewania stopów magnezu do form ceramicznych wykonanych z materiałów na bazie krzemionki lub dwutlenku cyrkonu mogą wystąpić na granicy ciekły stop–forma–atmosfera następujące reakcje [88, 89]:

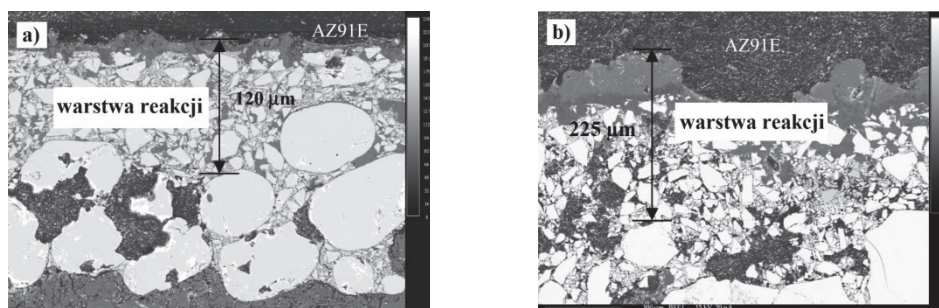
- rozpuszczenie materiału formy w ciekłym stopie,
- reakcja pomiędzy ciekłym stopem a materiałami formy, które wytworzyły cienką warstwę na granicy stop-forma,
- reakcja pomiędzy ciekłym stopem a atmosferą w formie,
- reakcja ciekłego stopu z gazami w formie oraz późniejsza reakcja powstałych produktów reakcji z formą,
- penetracja ciekłego stopu w głąb formy, która powoduje chropowatą powierzchnię odlewu,
- reakcja zakrzepniętego stopu z atmosferą w formie.

W celu minimalizacji powstałych reakcji pomiędzy ciekłym stopem a materiałem formy prowadzone są badania nad różnymi materiałami form ceramicznych, zastosowaniem topników oraz inhibitorów gazowych lub/i stałych [15, 88, 90, 98]. Substancje i związki chemiczne, które stosuje się jako inhibitory w odlewnictwie magnezu to przede wszystkim [89, 91, 92]:

- czterofluoroboran potasu  $\text{KBF}_4$ ,
- czterofluoroboranu sodu  $\text{NaBF}_4$ ,
- siarka S,
- kwas borowy  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,
- fluorokrzemian amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,
- fluorokrzemian sodu  $\text{NaSiF}_6$ ,
- wodorofluorek amonu  $\text{NH}_4\text{FHF}$ ,
- kombinacje powyższych.

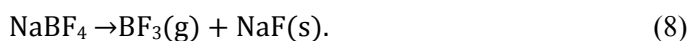
Na rysunku 3 przedstawiono głębokości warstwy reakcji Mg ze składnikami formy i atmosfery otoczenia, które powstały na powierzchni odlewu ze stopu AZ91E wykonanego z dwóch materiałów form odpowiednio: a) w formie

ceramicznej wykonanej na bazie krzemionki, b) w formie wykonanej na bazie dwutlenku cyrkonu [90].



Rys. 3. Reaktywność stopu AZ91E ze składnikami formy oraz otoczeniem:  
a) w formie ceramicznej wykonanej na bazie krzemionki, b) w formie wykonanej na bazie tlenku cyrkonu [90]

Dotychczas opublikowano niewiele prac, które opisywałyby wpływ inhibitorów w odlewnictwie stopów magnezu metodą wytapianych modeli woskowych. Inhibitory, które uwalniają fluor, były od dawna stosowane w konwencjonalnym procesie odlewania w formach piaskowych. Mogą one zapewnić różne sposoby ochrony przed powstałymi reakcjami poprzez tworzenie warstwy ochronnej na powierzchni stopu podczas zalewania formy oraz wytworzenie atmosfery ochronnej wewnątrz formy. W pracach [89, 96] przedstawiono wyniki badań, gdzie wprowadzono 1-2% wagowych boroflurku sodu ( $\text{NaBF}_4$ ) lub boroflurku potasu ( $\text{KBF}_4$ ) do mieszaniny materiałów z piasku krzemionkowego, aby zahamować reakcję między formą a stopionym stopem magnezu.  $\text{KBF}_4$  i  $\text{NaBF}_4$  rozkładają się podczas ogrzewania i wytwarzają trójfluorek boru ( $\text{BF}_3$ ), co wykazują reakcje chemiczne (7) lub (8) [89, 91, 97]. Zapewnia on atmosferę ochronną stopionego stopu magnezu przed utlenianiem i spalaniem:



W odlewnictwie precyzyjnym w technologii wytapianych modeli formy ceramiczne muszą być poddane obróbce termicznej, w trakcie której podczas wygrzewania form inhibitory ulegają rozkładowi, co stanowi poważny problem technologiczny. Zastosowanie do materiału formy  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{KBF}_4$  nie przynosi oczekiwanych skutków, a w trakcie przeprowadzanych badań odnotowano nieznaczny wzrost właściwości jakości odlewu, jednak nie są to satysfakcjonujące wyniki [89, 91].

## 5. INTENSYWNE STUDZENIE FORM CERAMICZNYCH

Technologia otrzymywania odlewów metodą wytapianych modeli w formach ceramicznych charakteryzuje się krzepnięciem objętościowym odlewu, co jest niekorzystne dla właściwości mechanicznych otrzymanych odlewów. Obecnie w świecie opracowuje się technologie charakteryzujące się krystalizacją kierunkową zapewniającą szybkie odprowadzanie ciepła z form ceramicznych. Najbardziej popularnymi, stosowanymi do otrzymywania odlewów ze stopów tytanu i aluminium, są dwie technologie SOPHIA® [99] oraz druga HERO Premium Casting® [100, 101]. Technologia SOPHIA® znalazła zastosowanie również do otrzymywania odlewów na części dla przemysłu lotniczego ze stopów magnezu [102].

W związku z powyższym celowe jest opracowanie i stosowanie metod intensywnego studzenia form ceramicznych pozwalających na rozdrobnienie mikrostruktury odlewów ze stopów magnezu, co w konsekwencji umożliwi otrzymanie odlewów o podwyższonych właściwościach mechanicznych.



## 6. CEL, ZAKRES I TEZA PRACY

Z przeprowadzonej analizy aktualnego stanu wiedzy wynika, że nierozwiązany do końca problem zapewnienia odpowiedniej atmosfery ochronnej w formach ceramicznych oraz niskie właściwości mechaniczne odlewów ze stopów magnezu powodują, że nie są one zazwyczaj odlewane w technologii wytapianych modeli.

W związku z powyższym istnieje potrzeba opracowania nowych stopów magnezu oraz sposobu ich otrzymywania w technologii wytapianych modeli zapewniających wykonanie odlewów precyzyjnych o podwyższonych właściwościach mechanicznych i tribologicznych w stanie lanym.

W świetle aktualnego stanu wiedzy przyjęto następujący cel pracy polegający na:

**Opracowaniu nowych stopów na podstawie magnezu, technologii wykonywania z nich precyzyjnych odlewów w produkcji małoseryjnej i jednostkowej, które będą charakteryzowały się podwyższonymi właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi.**

W ramach realizacji celu pracy przyjęto następujące jej cele główne, które określają zakres pracy:

1. Dobór inhibitorów oraz opracowanie technologii ich nanoszenia na powierzchnię wewnętrzną form ceramicznych z przeznaczeniem dla stopów magnezu.
2. Opracowanie na drodze optymalizacji nowych stopów magnezu o lepszych właściwościach mechanicznych i tribologicznych w stanie lanym w porównaniu do znormalizowanych stopów AM60 oraz AZ91.
3. Opracowanie modelu krystalizacji i przemian fazowych nowo opracowanych stopów magnezu.
4. Opracowanie wytycznych technologii intensywnego studzenia form ceramicznych, zapewniających podwyższenie właściwości mechanicznych nowo opracowanych stopów magnezu.
5. Walidacja wyników badań w warunkach produkcyjnych Spółdzielni Pracy „Armatura” w Łodzi.

Biorąc pod uwagę powyższe, przedstawiono następującą tezę pracy:

**Istnieje możliwość otrzymania odlewów na części maszyn w formach ceramicznych w technologii wytapianych modeli ze stopów magnezu o podwyższonych właściwościach mechanicznych i tribologicznych w wyniku doboru odpowiedniego składu chemicznego oraz parametrów ich krystalizacji.**

## 7. NOWE STOPY MAGNEZU NA ODLEWY O PODWYŻSZONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH

### 7.1. Obiekt badań

Do badań wytypowano znormalizowane stopy AM60 oraz AZ91 z przeznaczeniem do odlewania w formach piaskowych oraz do odlewania precyzyjnego [33] m.in. metodą traconych modeli w formach ceramicznych. W celu podwyższenia właściwości mechanicznych oraz tribologicznych dodano chrom i wanad. Z analizy danych literaturowych wynika, że dotychczas nie były one stosowane w stopach magnezu. Na celowość ich zastosowania wskazują niektóre przesłanki teoretyczne – wynikające m.in. z ogólnej syntezy stopów.

Składy chemiczne badanych stopów magnezu oraz stosowanych zapraw, za pomocą których wprowadzono dodatki stopowe określono przy pomocy spektrometru SPECTROMAxx z oprogramowaniem Spark Analyser Vision Mx. Składy chemiczne badanych stopów przedstawiono w tabelach 3 i 4.

Tabela 3. Skład chemiczny stopu magnezu AM60 przyjętego do badań

Skład chemiczny, % wag.							
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni
93,697	6	0	0,23	0,05	0,004	0,008	0,001

Tabela 4. Skład chemiczny stopu magnezu AZ91 przyjętego do badań

Skład chemiczny, % wag.							
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni
90,027	9	0,8	0,1	0,05	0,004	0,008	0,001

Do stopu zgodnie z wyliczonym namiarem wprowadzono zaprawy AlCr15 oraz AlV10, których składy chemiczne przedstawiono w tabeli 5 oraz w tabeli 6.

Tabela 5. Skład chemiczny stopu (zaprawy) AlCr15

Skład chemiczny, % wag.									
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Cr	inne max
0,01	85,21	0,02	0,01	0,08	0,25	0,01	0,01	14,2	0,2

Tabela 6. Skład chemiczny stopu (zaprawy) AlV10

Skład chemiczny, % wag.				
Al	V	Si	Fe	inne max
89,654	9,69	0,215	0,241	0,2

## 7.2. Synteza stopów

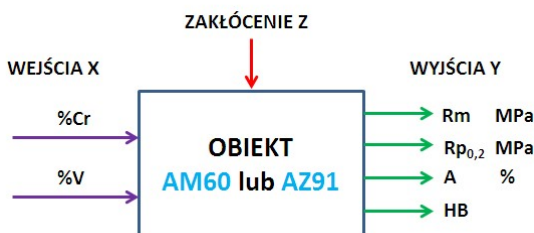
W celu realizacji badań, wykorzystując metodę syntezy stopów opracowaną przez B.B. Gulayeva [42, 112, 113], określono oczekiwaną tendencję zmian właściwości stopów magnezu w zależności od wprowadzanych dodatków stopowych, które wpływają na:

- właściwości fizyczne (termodynamiczne):
  - gęstość rentgenowską,  $\text{g/cm}^3$ ,
  - temperaturę topnienia,  $^{\circ}\text{C}$ ,
  - ciepło topnienia,  $\text{kJ/mol}$ ,
  - ciepło właściwe,  $\text{J/kg}\cdot\text{K}$ ,
  - współczynnik rozszerzalności cieplnej,  $1/\text{K}$ ;
- właściwości chemiczne:
  - elektroujemności wg Paulinga;
  - wielkości opisujących wpływ dodatków stopowych na wykres równowagi fazowej,
  - kryterium rozpuszczalności,
  - temperatura przemiany,
  - kryterium połączeń,
  - kryterium rozkładu;
- właściwości mechaniczne:
  - wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$ , MPa,
  - twardości HB, MPa,
  - modułu Younga  $E$ , GPa.

Na podstawie syntezy stopów określono rolę wybranych pierwiastków Cr i V jako dodatków stopowych, które wpływają na właściwości stopów magnezu. Dobór ilości wprowadzonych dodatków stopowych określono na podstawie zbudowanego planu eksperymentu.

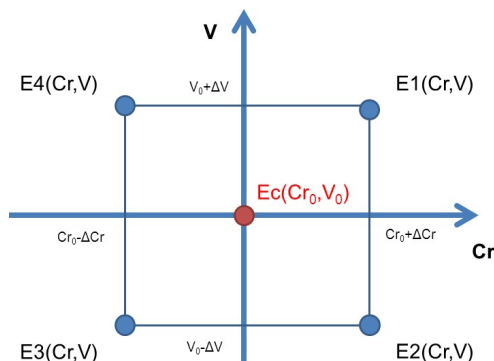
## 7.3. Dobór ilości wprowadzonych dodatków stopowych – plan eksperymentu

Wybrane stopy magnezu stanowią tzw. obiekt w planowanym eksperymencie, jak to przedstawiono na rysunku 4. Rozważany obiekt opisany jest charakterystyką  $y = f(x_1, x_2, z)$ , gdzie  $y$  stanowią wybrane właściwości mechaniczne stopów  $R_m$ ,  $R_{p0,2}$ ,  $A$ , HB, przy czym:  $x_1 = \text{Cr}\%$ ,  $x_2 = \text{V}\%$  oznaczają wejścia obiektu,  $Z$  zaś oznacza niemierzalne zakłócenie. Na rysunku 4 przedstawiono rozważany obiekt w planowanym eksperymencie dla stopów magnezu AM60 i AZ91.



Rys. 4. Rozważany obiekt nieliniowy w planowanym eksperymencie dla stopów magnezu AM60 i AZ91

Plan eksperymentów umożliwiający określenie wpływu zmian ilości wprowadzanych dodatków Cr i V na właściwości mechaniczne badanych gatunków stopów magnezu przeprowadzono z wykorzystaniem metody Boxa-Wilsona w otoczeniu punktu centralnego  $E_c$  na dwóch poziomach „+” i „-”,  $\Delta$ . Schemat nastaw eksperymentu zilustrowano na rysunku 5 oraz przedstawiono w tabeli 7.



Rys. 5. Plan eksperymentu dla stopów magnezu AM60 i AZ91

Tabela 7. Plan eksperymentu dla stopów magnezu AM60 i AZ91

Czynnik $x_s$ ( $S = \{1,2\}$ )	Stężenie masowe $x_s$ , %	
	$x_1 = \text{Cr}$	$x_2 = \text{V}$
Punkt centralny $E_c(\text{Cr}_0, \text{V}_0)$	0,05	0,05
Krok próbny $\Delta_{x_s}$	0,05	0,05
Poziom górny $x_s + \Delta_{x_s}$	0,1	0,1
Poziom dolny $x_s - \Delta_{x_s}$	0	0
Numer eksperymentu, n $E_n(\text{Cr}, \text{V})$		
1	0,1	0,1
2	0,1	0
3	0	0
4	0	0,1

#### 7.4. Technologia topienia

Badane stopy wytapiano w laboratoryjnym piecu tyglowym oporowym o pojemności 5 kg. Tygiel pieca wykonany był ze stali S235JRG2 – norma PN–EN 10025–2:2007 [114]. We wnętrzu pieca zastosowano gazową atmosferę ochroną złożoną z mieszaniny argonu i heksanofluoru siarki o ciśnieniu 0,15-0,20 MPa. Przepływ gazu wynosił odpowiednio: 10 cm<sup>3</sup>/min dla SF<sub>6</sub> oraz 500 cm<sup>3</sup>/min dla Ar.

Stop przegrzewano do temperatury  $800 \pm 5^{\circ}\text{C}$  i izotermicznie wytrzymało przez 20 minut, a następnie zalewano formy w temperaturze  $740 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Ze względu na dużą skłonność dodatków (chromu i wanadu) do segregacji grawitacyjnej, stop w czasie topienia intensywnie mieszano w tyglu.

#### 7.5. Technologia samonośnej formy ceramicznej

Odlewy doświadczalne oraz badania krzepnięcia i krystalizacji analizą termiczną i derywacyjną ATD wykonano w formach ceramicznych wytworzonych zgodnie z technologią wytapianych modeli. Na rysunku 6 przedstawiono opracowany próbnik ceramiczny ATD10C–PŁ do badań procesów cieplnych zachodzących podczas krystalizacji badanych stopów. Konstrukcje wykorzystanego próbника ATD10C–PŁ przedstawiono w pracy [107].



Rys. 6. Próbnik ceramiczny ATD10C–PŁ [107]

Na rysunku 7 przedstawiono formy do otrzymywania odlewów doświadczalnych do badań właściwości mechanicznych, w tym wytrzymałościowych, twardości HB oraz tribologicznych.



Rys. 7. Forma ceramiczna na odlewy doświadczalne [124]

Formy wykonano z materiałów ogniotrwałych Refracoarse Capital Refractories (mączka i piaski), które składają się z: mulitu ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 20-50%, krystobalitu ( $\text{SiO}_2$ ) 1-10%, kwarcu 1-10%, szkła kwarcowego 20-50%. Formy ceramiczne zbudowane były z 7 powłok nanoszonych w mieszalnikach oraz fluidyzatorze w odlewni Spółdzielnia Pracy Armatura w Łodzi [115]. Każda z powłok powstała w wyniku naniesienia spoiwa na model woskowy, a następnie obsypania mączką lub piaskiem o określonej ziarnistości. Konfigurację i typ zastosowanych powłok przedstawiono w tabeli 8. Po wysuszeniu formy ceramicznej wytapiano z niej masę modelową w autoklawie w temperaturze  $150^\circ\text{C}$ . Następnie formę wypalano w temperaturze  $960^\circ\text{C}$  w piecu tunelowym.

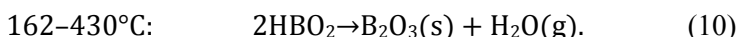
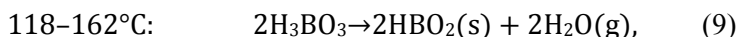
Tabela 8. Charakterystyka poszczególnych powłok [115]

Nr powłoki	Gęstopłynność, s	Rodzaj spoiwa	Ziarnistość piasku, mm
1	38	Ludox	0,1-0,3
2	20	Ludox	0,1-0,3
3	17	Krzemian etylu	0,2-0,5
4	18	Krzemian etylu	0,5-1,0
5	19	Ludox	0,5-1,0
6	18	Krzemian etylu	0,5-1,0
7	20	Krzemian etylu	0,5-1,0

Tak przygotowaną formę studzono do temperatury 180°C i zalewano ciekłym stopem lub studzono do temperatury otoczenia i nanoszono inhibitory, a następnie podgrzewano do temp. 180°C i zalewano ciekłym stopem.

## 7.6. Inhibitory form i technologia ich nanoszenia

W celu wyeliminowania wad powierzchniowych odlewów powstałych w wyniku silnej reakcji pomiędzy ciekłym stopem a formą do form ceramicznych postanowiono zastosować inhibitory. W pierwszym etapie prac na podstawie analizy aktualnego stanu wiedzy wytypowano materiały na inhibitory, a następnie opracowano technologię ich nanoszenia na wewnętrznych ściankach formy tak, aby nie uległy degradacji w trakcie wygrzewania form. W pracy [103] przedstawiono wyniki badań własnych wpływu inhibitorów pokrywających formę ceramiczną na jakość powierzchni odlewu ze stopu AM60 z dodatkiem Cr i V wynoszącym po 0,1% (MgAl6MnCrV). W celu naniesienia pokrycia ochronnego, formę po wygrzaniu w temperaturze 960°C w piecu tunelowym studzono do temperatury otoczenia, a następnie nasączano wodnym roztworem nasyconym  $H_3BO_3$  i  $KBF_4$  odpowiednio przez 20 s lub 40 s. Produkty rozpadu termicznego inhibitorów stałych  $H_3BO_3$  i  $KBF_4$  zmieniają atmosferę otoczenia wewnątrz formy. Pod wpływem temperatury  $H_3BO_3$  ulega dehydratacji odpowiednio w zakresach temperatury [91]:



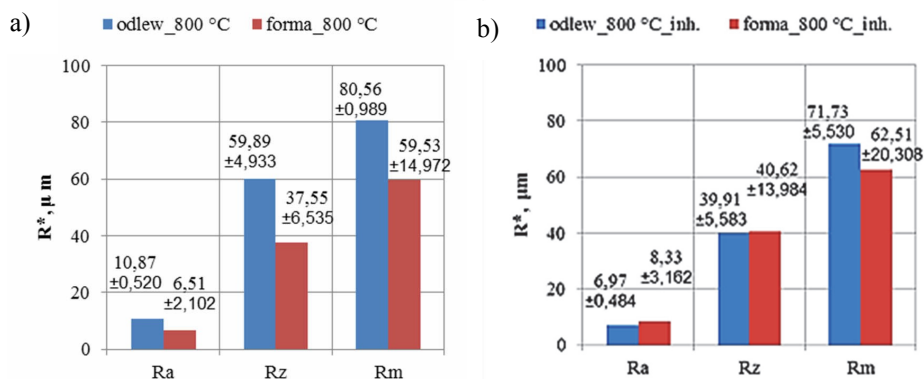
Natomiast  $KBF_4$  pod wpływem temperatury w zakresie 300-400°C ulega rozpadowi zgodnie z reakcją (7) na KF oraz  $BF_3$  [91], a w obecności Mg mogą zajść reakcje [66, 94]:



W związku z możliwością rozpadu zastosowanych inhibitorów w podwyższonych temperaturach formy suszono nagrzewając je do temperatury 180°C, a następnie zalewano ciekłym stopem (temperatura zalewania: 800°C i 740°C). W ramach badań jakości powierzchni otrzymanych odlewów przeprowadzono badania profilometryczne przy pomocy profilometru stykowego Hommel Tester T1000. Pomiary realizowano na wybranych fragmentach powierzchni odlewów i form. Badania chropowatości przeprowadzono metodą stykową (przemieszczanie

się igły z ostrzem diamentowym po badanej powierzchni). Badano trzy parametry chropowatości powierzchni: Ra, Rz, Rm. Na rysunku 8 przedstawiono parametry chropowatości Ra, Rz i Rm odlewu ze stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu i formy (bez rys. 8a i z inhibitorem rys. 8b). Wysoka temperatura odlewania 800°C sprzyja intensywnym reakcjom Mg ze składnikami formy i atmosfery otoczenia, które zachodzą od powierzchni zewnętrznej odlewu, obejmując coraz to głębsze jej obszary. Stałe produkty tych reakcji mają strukturę porowatą i stosunkowo silnie przywierają do metalowej powierzchni odlewu. Po ich usunięciu powierzchnia odlewu charakteryzuje się wysokimi wartościami parametrów  $Ra \approx 11 \mu\text{m}$ ,  $Rz \approx 60 \mu\text{m}$  i  $Rm \approx 81 \mu\text{m}$  (rys. 8a). Po wprowadzeniu na powierzchnię i do porów formy kształtującej odlew inhibitorów stałych uzyskano zmniejszenie tych parametrów (rys. 8b) o około odpowiednio:  $\delta Ra \approx 4 \mu\text{m}$ ,  $\delta Rz \approx 20 \mu\text{m}$  i  $\delta Rm \approx 9 \mu\text{m}$ . Charakterystycznym dla wysokiej temperatury odlewania stopu MgAl6MnCrV jest uzyskanie niższych wartości parametrów opisujących chropowatość powierzchni formy po wybiciu z niej odlewu niż w przypadku powierzchni odlewu. Świadczy to o tym, że reakcje Mg ze składnikami formy i atmosfery otoczenia zachodzą najintensywniej w początkowym etapie procesu stygnięcia ciekłego stopu po wlewu do formy, zanim utworzy się ciągła warstwa zakrzepłego metalu na granicy odlew/forma. Dlatego też produkty reakcji chemicznych magnezu ze składnikami formy i atmosfery otoczenia wtłaczane są w głąb stygnącego, a następnie krzepnącego metalu, powodując wysoką chropowatość powierzchni odlewu. Obecność inhibitora na powierzchni formy kształtującej odlew, a zwłaszcza w porach formy, powoduje wzrost parametrów opisujących jej chropowatości po wybiciu odlewu (rys. 8 a, b) odpowiednio:  $\delta Ra \approx 2 \mu\text{m}$ ,  $\delta Rz \approx 3 \mu\text{m}$  i  $\delta Rm \approx 3 \mu\text{m}$ . Spowodowane jest to nie tylko samymi naprężeniami cieplnymi, ale również prawdopodobnie termicznym rozpadem inhibitorów na związki gazowe, które w wyniku znacznej ich prężności na etapie powstawania podczas podgrzewania formy do 180°C i zalewania jej ciekłym stopem, powodują dodatkowy wzrost naprężeń w warstwie wierzchniej formy i intensywniejsze jej wykruszanie. Obniżenie temperatury odlewania do 740°C w znacznym stopniu wyeliminowało intensywne reakcje Mg ze składnikami formy i atmosfery otoczenia. Wpłynęło to przede wszystkim na zmniejszenie wartości parametrów chropowatości zarówno odlewu, jak i formy.

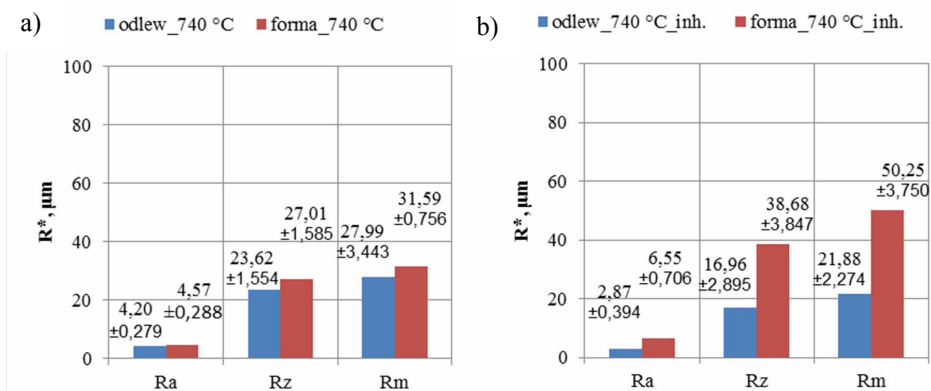




Rys. 8. Parametry chropowatości powierzchni Ra, Rz, Rm odlewu ze stopu MgAl6MnCrV i formy, temperatura odlewania: 800°C [103]:

a) forma bez inhibitorów, b) forma z inhibitorem

Na rysunku 9 przedstawiono parametry chropowatości Ra, Rz i Rm odlewu ze stopu MgAl6MnCrV i formy (bez inhibitora – rys. 9a i z inhibitorem – rys. 9b) charakterystyczne dla temperatury odlewania 740°C. Po wybiciu odlewu z formy zaobserwowano na jego powierzchni wady w postaci wżarć i przypałów o średnicy  $\leq 4$  mm rozłożone punktowo. Po ich usunięciu powierzchnia odlewu charakteryzuje się następującymi wartościami parametrów chropowatości:  $R_a \approx 4 \mu\text{m}$ ,  $R_z \approx 24 \mu\text{m}$  i  $R_m \approx 28 \mu\text{m}$  (rys. 9a).



Rys. 9. Parametry chropowatości powierzchni Ra, Rz, Rm odlewu ze stopu MgAl6MnCrV i formy, temperatura odlewania: 740°C [103]:

a) forma bez inhibitorów, b) forma z inhibitorem

Przeprowadzone badania potwierdzają konieczność stosowania dla stopów magnezu możliwie niskiej temperatury odlewania i obecności inhibitorów w materiale formy. W celu zachowania jednorodności powierzchni zewnętrznej odlewu

bez wad powierzchniowych potrzebne są one przede wszystkim na powierzchni formy kształtującej odlew. W wyniku obecności inhibitorów w porach formy podlega ona dodatkowym naprężeniom występującym podczas podgrzewania jej do temperatury 180°C i dehydratacji  $H_3BO_3$  i  $HBO_2$  zgodnie z reakcjami (9) i (10), jak również podczas zalewania ciekłym stopem z wysokiej (800°C) oraz z niskiej temperatury (740°C). Wysoka temperatura stopu powoduje występowanie naprężeń powstałych z gazowych produktów rozpadu inhibitorów  $BF_3$  zgodnie z reakcją (7). Z punktu widzenia jakości powierzchni formy rozpad ten wpływa na nią niekorzystnie. Z drugiej zaś strony tworzące się związki (gazowe i stałe – reakcje (7) i (11)) tworzą cienką warstwę ochronną na granicy ciekły stop – forma, która ogranicza reakcje magnezu z materiałem formy.

## 7.7. Charakterystyki ATD, mikrostruktura i właściwości mechaniczne i tribologiczne nowo opracowanych stopów magnezu

### 7.7.1. Opis metodyki badawczej

Ocenę metody analizy termicznej i derywacyjnej (ATD) kinetyki ( $dt/d\tau = f'(\tau)$ , krzywa krzepnięcia – pierwsza pochodna krzywej stygnięcia) oraz dynamiki ( $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ , druga pochodna krzywej stygnięcia) procesów krystalizacji i przemian fazowych w stanie lanym przeprowadzono przy pomocy aparatury CRYTALDIGRAPH. Elementy stanowiska służącego do rejestracji procesów krystalizacji i przemian fazowych przedstawiono w pracy [107]. Dla każdego z wytopów przy pomocy metody ATD wykonano rejestrację krzywej stygnięcia i na jej podstawie wyznaczano krzywą krystalizacji, która obrazowała zachodzące efekty cieplne powstałe w stopie w chwili tworzenia się faz międzymetalicznych. Do opisu charakterystycznych procesów cieplnych zachodzących podczas krystalizacji pierwotnej wykorzystano następujące wielkości:

- temperaturę stopu (ciegłego metalu) przy rejestracji punktów charakterystycznych  $t$ , °C (krzywa stygnięcia  $t = f(\tau)$ ),
- wartość pierwszej pochodnej temperatury po czasie dla tych punktów  $f'(\tau) = dt/d\tau$ , °C/s, za pomocą której oceniono kinetykę procesu (krzywa krzepnięcia – pierwsza pochodna krzywej stygnięcia),
- wartości drugiej pochodnej temperatury po czasie  $f''(\tau) = d^2t/d\tau^2$ , °C/s<sup>2</sup> w celu wyznaczenia punktów charakterystycznych pierwszej pochodnej

w szczególności stosowano do wyznaczenia efektów cieplnych niedających wyraźnych charakterystyk pierwszej pochodnej (druga pochodna krzywej stygnięcia),

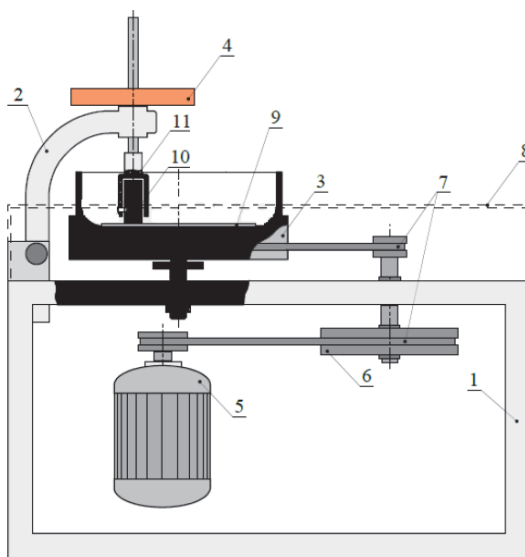
- wartość tangensa kąta nachylenia prostej na interpolowanym odcinku pomiędzy punktami charakterystycznymi  $Z = \text{tg}(\alpha) \approx d^2t/d\tau^2$ , °C/s<sup>2</sup>, przy pomocy którego oceniono dynamikę procesu,
- czas od początku pomiaru wystąpienia punktów charakterystycznych na krzywej derywacyjnej (krzywej krystalizacji)  $\tau$ , s.

Zarejestrowane efekty cieplne powstałe w czasie krystalizacji faz międzymetalicznych porównano z otrzymaną mikrostrukturą. W celu uwidocznienia w mikrostrukturze poszczególnych faz zgłady trawiono odczynnikami o składzie: 1 ml kwasu octowego, 50 ml wody destylowanej i 150 ml alkoholu etylowego [104]. Próbki obserwowano za pomocą mikroskopu optycznego NIKON Eclipse Ma200. Zdjęcia mikrostruktur wykonano kamerą cyfrową DS-Fi1, w którą wyposażony jest mikroskop oraz przeanalizowano w programie NIS-Elements. Dla każdego otrzymanego odlewu wykonano badania składu chemicznego dla otrzymanych stopów za pomocą spektrometru SPECTROMAxx z oprogramowaniem Spark Analyser Vision Mx. W celu identyfikacji składu chemicznego w poszczególnych fazach międzymetalicznych wykonano badania składu chemicznego w poszczególnych punktach przy pomocy mikroskopii skaningowej na mikroskopie skaningowym Hitachi 4000 wyposażonym w detektor EDx. Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono na dyfraktometrze Empyrean firmy PANalytical, stosując lampę rentgenowską z anodą kobaltową emitującą promieniowanie charakterystyczne o długości fali  $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$  przy zasilaniu 30 kV; 40 mA (źródło liniowe). Zastosowano geometrie pomiaru Bragg–Brentano w układzie symetrycznym z nieruchomą próbką, typ  $\theta$ - $\theta$ . Do analiz zastosowano wiązkę pierwotną (padającą), PDS – nastawa  $\frac{1}{2} \text{ deg}$  – stała w całym przebiegu badania; szczelina przeciwrozproszeniowa 1 deg; maska 10 mm, szczeliny Sollera 0,04 rad, wiązkę ugiętą (odbita), detektor półprzewodnikowy x'Celerator w trybie pomiaru 1D; szczelina Sollera 0,04 rad. Rejestracji dokonano w zakresie kątowym 20-150° 2 $\theta$ , stosując krok 0,05°, czas na krok – 20 s. Identyfikacji faz występujących w badanych stopach dokonano przy pomocy bazy danych International Centre of Diffraction Data (pilik ICDD PDF4 + 2016).

Dla wszystkich badanych stopów otrzymanych w stanie lanym przeprowadzono badania wytrzymałości na rozciąganie w celu wyznaczenia podstawowych

właściwości mechanicznych, tj.:  $R_m$ ,  $A_5$  zgodnie z normą PN-EN ISO 6892-1:2010 [105], przy pomocy maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Zmart.Pro Instron 4485. W celu określenia twardości badanych stopów przeprowadzono badania twardości metodą Brinella wyznaczając twardość HB stosując siłę obciążającą –  $F = 490 \text{ N}$ , średnicę penetratora (kulki) –  $d = 2,5 \text{ mm}$ , współczynnik obciążenia –  $k = 10$ .

Badania zużycia ściernego i adhezyjnego przeprowadzono na maszynie tribologicznej typu pin on disc, której schemat przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Schemat urządzenia do badania zużycia [106]: 1 – obudowa, 2 – ruchome ramię uchwyty, 3 – misa obrotowa, 4 – obciążenie, 5 – silnik, 6 – koło zamachowe, 7 – pasy napędowe, 8 – pokrywa, 9 – papier ścierny lub przeciwpróbka, 10 – próbka, 11 – tuleja mocująca próbkę

Naprężenia normalne jednostkowe  $\sigma$  w badaniach odporności na zużycie ściernie i adhezyjne badanych stopów wyznaczono zgodnie ze wzorem (12):

$$\sigma = \frac{F}{S}, \text{ MPa}, \quad (12)$$

gdzie: – obciążenie próbek  $F = 5 \text{ N}$ ,  
– powierzchni tarcia próbki wynosiła  $S = 113,097 \text{ mm}^2$ .

Po wprowadzeniu danych do równania (12) otrzymano:

$$\sigma = \frac{5 \text{ N}}{0,0001131 \text{ m}^2} = 0,045 \text{ MPa}.$$

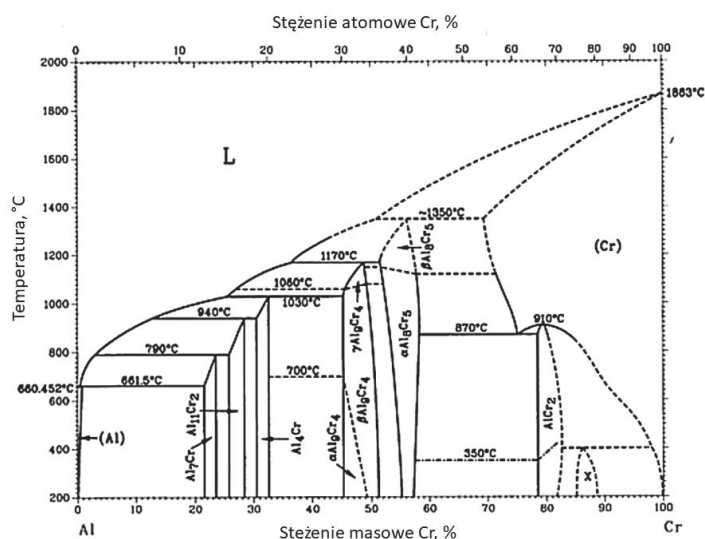
Badania zużycia przeprowadzono przy zachowaniu następujących parametrów:

- prędkość obrotowa przeciwpróbki  $\omega_z = 75$  obr/min,
- średnica próbki  $\varnothing 12$  mm,
- czas trwania próby 4 godz.

Badania zużycia ściernego przeprowadzono przy użyciu papieru ściernego o gradacji 240. Badania zużycia adhezyjnego przeprowadzono przy użyciu przeciwpróbki wykonanej ze stopu aluminium AlSi11. Każdą próbkę ścierną przez 4 godziny, każdorazowo po upływie 15 minut czyszczono alkoholem etylowym i następnie ważono. Pomiarów ubytku masy dokonywano za pomocą wagi laboratoryjnej Sartorius typ L420P z dokładnością pomiarową wynoszącą 0,001 g (błąd pomiaru  $\pm 0,001$  g).

### 7.7.2. Badania mikrostruktury zapraw odlewniczych AlCr15 oraz AlV10

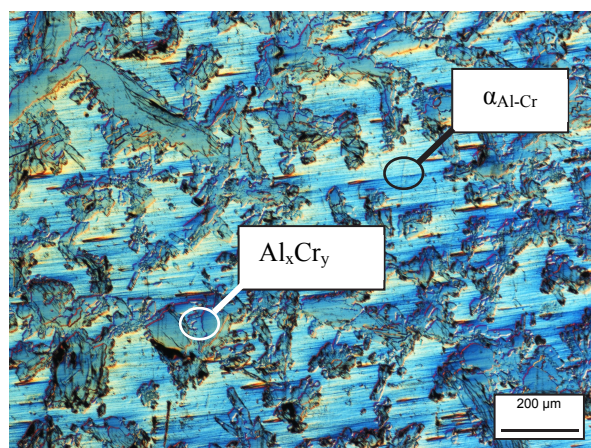
W celu wprowadzenia do badanych stopów AM60 oraz AZ91 dodatku Cr wykorzystano zaprawę AlCr15. Skład chemiczny zaprawy przedstawiono w tabeli 5. Na rysunku 11 przedstawiono układ równowagi fazowej Al–Cr.



Rys. 11. Wykres równowagi fazowej Al–Cr wg J.L. Murraya [117]

Zgodnie z układem równowagi fazowej Al–Cr (wg J.L. Murraya) w tej temperaturze wprowadzona zaprawa, która krystalizowała równowagowo, powinna występować w postaci stałej jako mieszanina faz  $\text{Al}_7\text{Cr}$  ( $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ ) lub/i  $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$  [117].

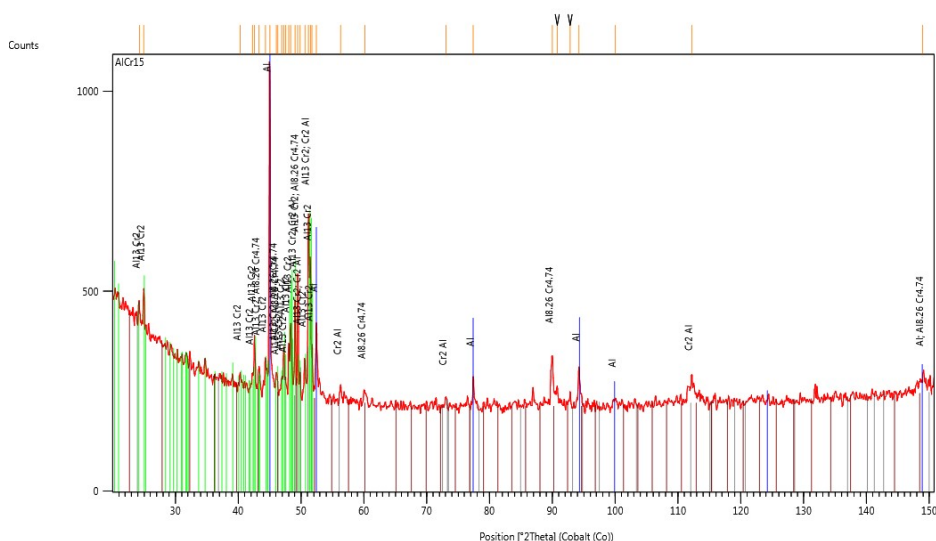
Na rysunku 12 przedstawiono mikrostrukturę zaprawy Al–Cr składającej się z osnowy, którą jest faza  $\alpha_{\text{Al-Cr}}$  oraz masywnych wydzieli fazy  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$ .



Rys. 12. Mikrostruktura zaprawy AlCr15

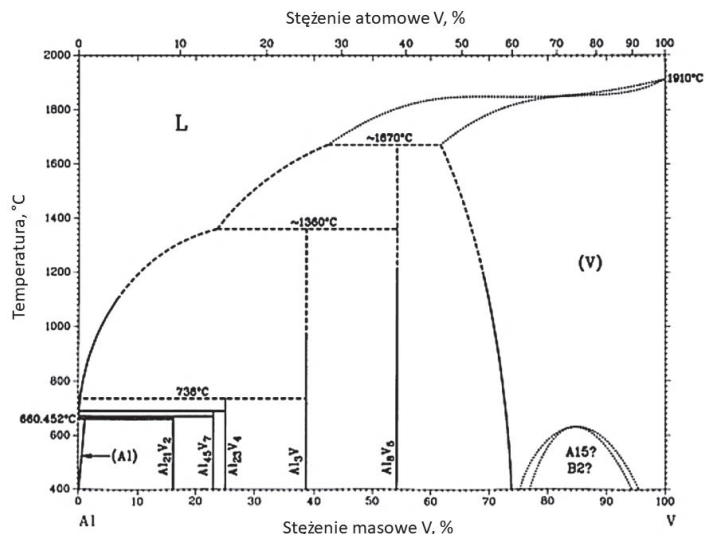
Za pomocą rentgenowskiej analizy zidentyfikowano w mikrostrukturze zaprawy AlCr15 występowanie odpowiednio: Al oraz faz  $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ ,  $\text{AlCr}_2$  oraz fazy typu  $\text{Al}_{8,26}\text{Cr}_{4,74}$  (najprawdopodobniej faza typu  $\alpha\text{Al}_9\text{Cr}_4$ ), które powstały w trakcie jej nierównowagowej krystalizacji.

Na rysunku 13 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski zaprawy odlewniczej AlCr15.



Rys. 13. Dyfraktogram rentgenowski zaprawy AlCr15

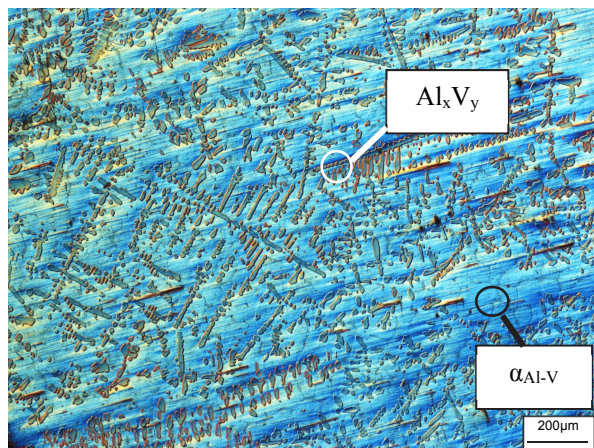
W celu wprowadzenia do badanych stopów AM60 oraz AZ91 dodatku V wykorzystano zaprawę AlV10. Skład chemiczny zaprawy przedstawiono w tabeli 6. Na rysunku 14 przedstawiono układ równowagi fazowej Al–V.



Rys. 14. Wykres równowagi fazowej Al–V wg J.L. Murraya [117]

Zgodnie z układem równowagi fazowej Al–V (wg J.L. Murraya) w tej temperaturze wprowadzona zaprawa, która krystalizowała równowagowo, powinna występować w postaci stałej jako mieszanina faz  $Al_{21}V_2$  lub/i  $Al_{45}V_7$  [117].

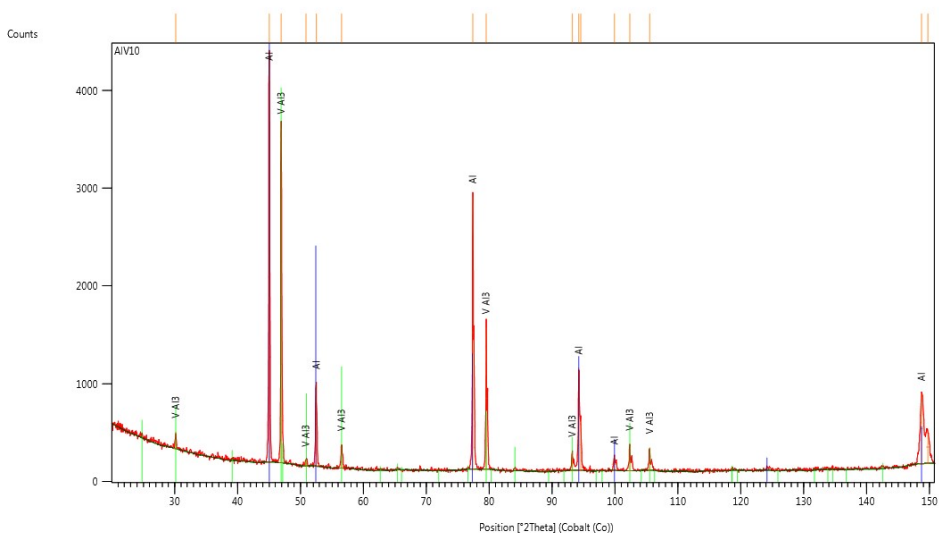
Na rysunku 15 przedstawiono mikrostrukturę zaprawy Al–V, w której wyraźnie przedstawiono występującą osnowę, którą jest faza  $\alpha_{Al-V}$  oraz wydzielienia faz  $Al_xV_y$ .



Rys. 15. Mikrostruktura zaprawy AlV10

Za pomocą rentgenowskiej analizy zidentyfikowano w mikrostrukturze zaprawy AlV10 występowanie aluminium oraz faz  $\text{Al}_3\text{V}$ , które powstały w trakcie jej nierównowagowej krystalizacji.

Na rysunku 16 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski zaprawy odlewniczej AlV10.



Rys. 16. Dyfraktogram rentgenowski zaprawy AlV10

Otrzymane wyniki badań rentgenowskich wykazują, że zidentyfikowane fazy w stopach technicznych (zaprawach) są niezgodne z wyznaczonymi w stopach syntetycznych opisanych w układach równowagi fazowej. Spowodowane to jest różnymi składami chemicznymi stopów technicznych, w skład których wchodzi inne pierwiastki, jak również sam proces krystalizacji. W układach równowagi fazowej stopy syntetyczne krystalizują równowagowo, natomiast stopy techniczne krystalizują nierównowagowo. Metoda badawcza identyfikuje przede wszystkim fazy, które występują w największej ilości oraz fazy stosunkowo masowe. Wydzielenia drobne, dające piki mało charakterystyczne mogą zostać przykryte wyraźnymi pikami od innych faz lub w ogóle nie być identyfikowane i stanowić dla nich tło. Analiza rentgenowska jest metodą, która identyfikuje fazy występujące w bazie danych ICDD w pliku ICDD PDF4+2016 i nie jest w stanie zidentyfikować innych dotychczas niezidentyfikowanych faz.

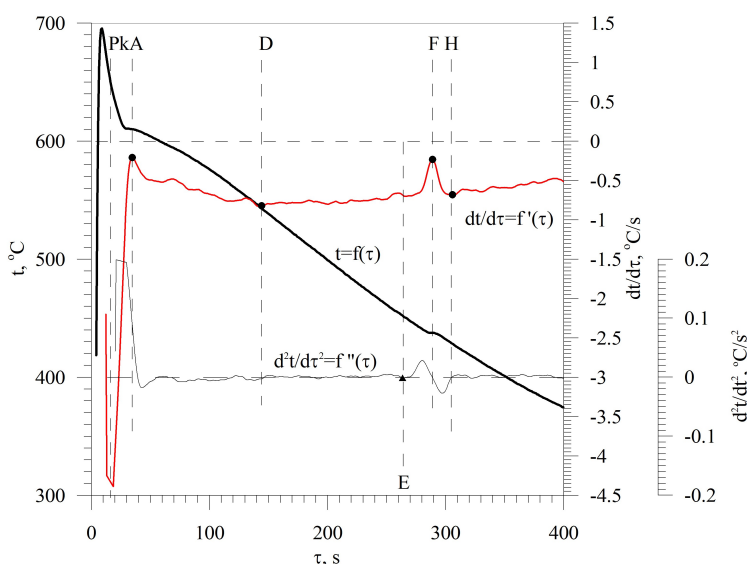


### 7.7.3. Wpływ dodatku chromu i wanadu na wybrane krzywe charakterystyczne ATD i mikrostruktury badanych stopów

#### 7.7.3.1. Analiza krystalizacji i mikrostruktury stopu AM60 i AZ91

Wyniki badań krystalizacji i krzepnięcia stopów AM60 i AZ91 oraz ich mikrostruktur wraz analizami EDx stygnących w ceramicznych próbnikach ATD 10C–PŁ opublikowano w pracy [107]. Na rysunku 17 przedstawiono charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$  oraz  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AM60 stygnącego w próbniku ceramicznym ATD10C–PŁ w temperaturze otoczenia. Oznaczenia poszczególnych etapów tworzenia się mikrostruktury badanych stopów:

- Pk–D – krystalizacja pierwotnej fazy  $\alpha_{Mg}$ ,
- D–E–H – krystalizacja eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ ,
- Pk–H – krystalizacja pierwotna.



Rys. 17. Charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AM60 stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w temperaturze otoczenia [107]

W tabeli 9 przedstawiono punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AM60 stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w temperaturze otoczenia. Na krzywej derywacyjnej ( $dt/d\tau$ ) punkty: Pk, A, D i E wyznaczają efekt cieplny krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w objętości próbника; E, F i H wyznaczają efekt cieplny krystalizacji eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ .

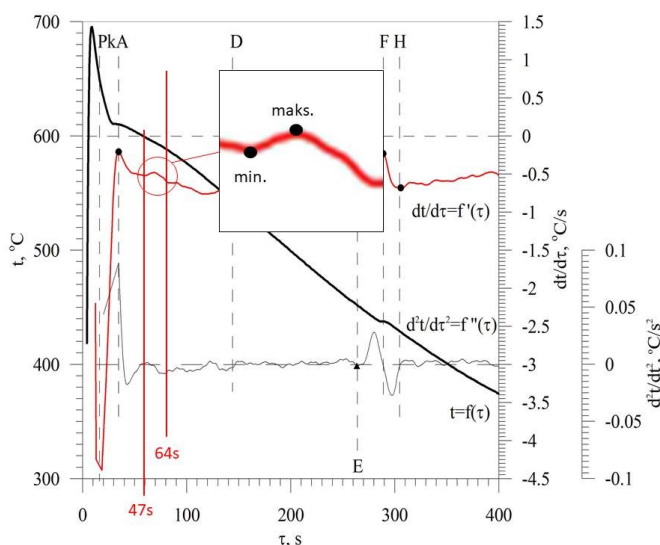
Tabela 9. Punkty charakterystyki ATD [107]:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  
 $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AM60 stygnącego w próbniku  
 ATD10C-PŁ w powietrzu otoczenia

Punkt	$\tau$ , s	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s	$Z = d^2t/d\tau^2 \cdot 10^{-3}$ , °C/s <sup>2</sup>	Krystalizująca faza międzymetaliczna
Pk	14,6	659	-5,49	206,4	$\alpha_{Mg}$
A	34,6	610	-0,21	-24,33	
D	144,2	542	-0,82	-2,59	
E	263,4	452	0,00	0,56	$\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$
F	289,0	437	-0,23	71,91	
H	305,8	428	-0,68	-66,97	koniec krystalizacji

Po przechłodzeniu metalu poniżej równowagowej temperatury likwidus zarodkują i wzrastają ziarna fazy  $\alpha_{Mg}$  w rzeczywistej temperaturze likwidus  $t_A = 610^\circ\text{C}$ . Intensywność zmiany szybkości stygnięcia w początkowym etapie krystalizacji ziarn fazy  $\alpha_{Mg}$  jest nieco mniejsza w porównaniu do krystalizacji magnezu i wynosi  $Z_{Pk} = 206,40 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/s}^2$ , a na krzywej stygnięcia  $t = f(\tau)$  nie występuje rekalescencja temperatury stopu podczas jego studzenia. Po osiągnięciu w punkcie A maksimum efektów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  intensywność zmiany szybkości stygnięcia zmniejsza się do  $Z_A = -24,33 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/s}^2$ . Nie cała objętość ciekłego stopu krystalizuje jako faza  $\alpha_{Mg}$ . Na krzywej derywacyjnej podczas krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w stopie AM60 występuje efekt cieplny Pk–A–D; czas trwania tego efektu wynosi  $SK_{Pk-D} = \tau_D - \tau_{Pk} = 129,6$  s. Efekt cieplny Pk–A–D obejmuje etap intensywnego zarodkowania i wzrostu fazy  $\alpha_{Mg}$ , na odcinku pomiędzy punktami D i E kinetyka procesów cieplnych ( $dt/d\tau$ ) wzrostu fazy  $\alpha_{Mg}$  nieco maleje. Dynamika procesów cieplnych w otoczeniu punktu D zmienia się odpowiednio  $Z_D = -2,95 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/s}^2$ , a  $Z_E = 0,56 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/s}^2$ . Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al, co w konsekwencji prowadzi do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Po przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej równowagowej temperatury przemiany eutektycznej w rzeczywistej temperaturze przemiany  $t_F = 437,5^\circ\text{C}$  zarodkuje i wzrasta eutektyka  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Rzeczywista temperatura krystalizacji eutektycznej w badanym stopie jest wyższa od temperatury równowagowej w układzie Mg–Al ( $T_{eut} = 437^\circ\text{C}$ ), spowodowane jest to tym, że w stopie AM60 oprócz podstawowych składników, takich jak Mg i Al, obecne są również inne pierwiastki, a w szczególności 0,23% Mn wpływającego na podwyższenie tej temperatury. Stąd też można domniemywać, że w tak złożonym układzie równowagowym Mg–Al–Mn... temperatura

przemiany eutektycznej jest wyższa od rzeczywistej zarejestrowanej w próbniku ATD. Proces krystalizacji eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  przebiega ze znaczną dynamiką procesów cieplnych krystalizacji zarówno przed maksimum ( $ZF = 71,91 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}^2$ ), jak i po maksimum ( $ZH = -66,97 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}^2$ ) tych efektów (punkt F). Stop AM60 zakrzepł w objętości próbника ATD10C-PŁ w czasie  $SK_{\text{Pk-H}} = \tau_{\text{H}} - \tau_{\text{Pk}} = 291,2 \text{ s}$ , z czego krystalizacja fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  trwała  $SK_{\text{Pk-E}} = \tau_{\text{E}} - \tau_{\text{Pk}} = 248,8 \text{ s}$ , a krystalizacja eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$   $SK_{\text{E-H}} = \tau_{\text{H}} - \tau_{\text{E}} = 42,4 \text{ s}$ .

Na krzywej derywacyjnej zaobserwowano efekt cieplny występujący pomiędzy punktami A-D, który nie pochodzi od krystalizacji żadnej z identyfikowanych faz. Zjawisko to identyfikowane jest w przedziale czasowym pomiędzy 47-64 sekundą od chwili zalania próbника. Na rysunku 18 przedstawiono występowanie tego zjawiska na charakterystykach ATD.



Rys. 18. Efekt cieplny na krzywej ATD występujący podczas krystalizacji stopu AM60

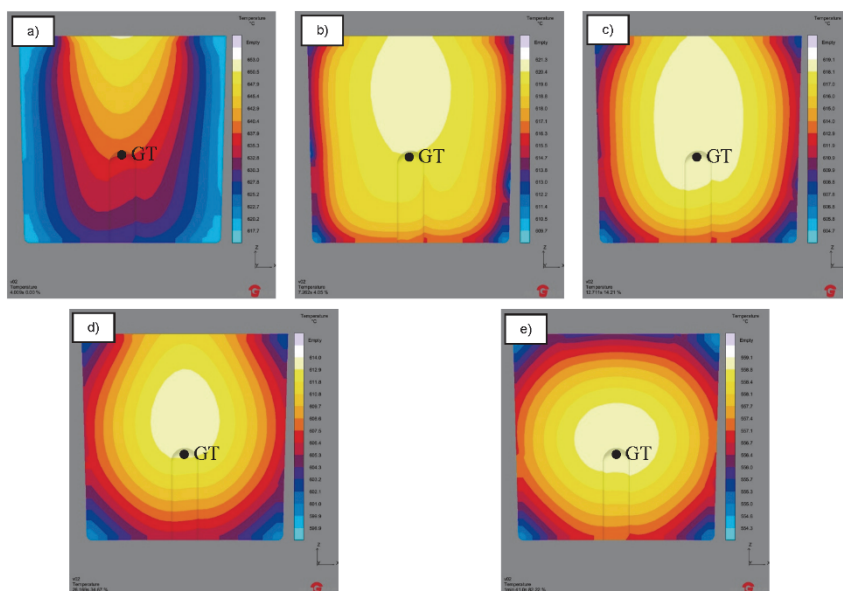
Zjawisko to związane jest z przemieszczaniem się środka cieplnego w kierunku górnej powierzchni ciekłego stopu. Powoduje to zarejestrowanie przez termoelement wyższej temperatury, a w konsekwencji większej szybkości stygnięcia fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ . Z tego powodu tworzy się lokalne minimum po maksymalnym efekcie cieplnym krystalizacji pierwotnej fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ . Z tego względu utworzone lokalne minimum, a po nim występujące maksimum, nie jest identyfikowane jako efekt krystalizacji pojedynczej fazy lub układu faz. Związane jest to z: geometrią próbника, odlewaniem stopem, właściwościami fizycznymi stopu i materiału formy.

Za środek ciepły w próbniku ATD10C–PŁ przyjęto mikrobjętość ciekłego stopu o najwyższej temperaturze, z którego odprowadzane jest ciepło zgodnie z gradientem temperatury. Przez środek ciepły nie przepływają żadne dodatkowe strumienie ciepła. Zgodnie z przyjętym modelem przepływu ciepła w próbniku główka termoelementu (GT) powinna znajdować się w środku ciepłym próbника, co gwarantuje rejestrowanie przez termoelement rzeczywistej temperatury stygnącego stopu w danej mikrobjętości otaczającej główkę termoelementu.

W celu potwierdzenia identyfikacji tego efektu przeprowadzono za pomocą oprogramowania MAGMA symulację rozkładu temperatury w ceramicznym próbniku ATD. W programie zdefiniowano właściwości dla stopów magnezu na podstawie danych z bazy systemu MAGMA5:

- stop AM60B,
- czas zalewania formy metalem: 4 s,
- temperatura ciekłego metalu w chwili zalewania: 740°C,
- forma wykonana z tlenku aluminium:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- temperatura próbника w chwili zalewania stopem 150°C.

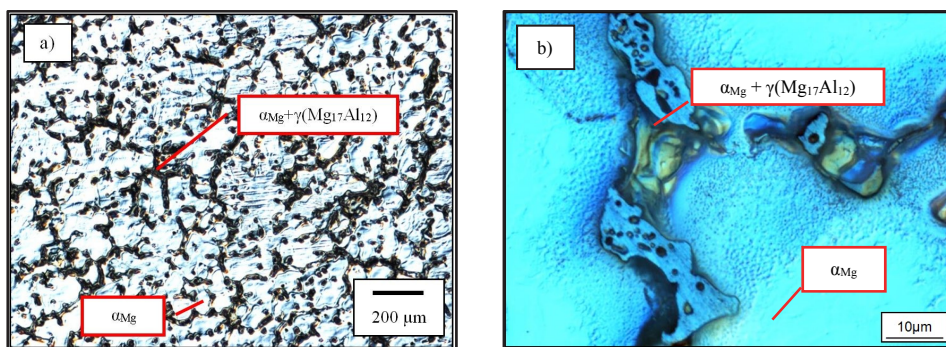
Na rysunku 19 przedstawiono wyniki symulacji rozkładu temperatury w próbniku ceramicznym w różnym czasie po jego zalaniu ciekłym stopem odpowiednio: a) 4,009 s, b) 7,262 s, c) 12,711 s, d) 26,169 s, e) 1 min 41 s.



Rys. 19. Rozkład temperatury w próbniku ceramicznym w różnym czasie po zalaniu ciekłym stopem: a) 4,009 s, b) 7,262 s, c) 12,711 s, d) 26,169 s, e) 1 min 41 s

Z przedstawionych wyników symulacji na rysunku 19 (a-c) wynika, że środek cieplny zaraz po zalaniu ciekłym stopem przemieszcza się od powierzchni lustra metalu w kierunku główki termoelementu (GT) umieszczonej w kwarcowej osłonce próbnika ATD. Na rysunku 19c przedstawiono GT w ceramicznym próbniku ATD, który znajduje się w środku cieplnym. Następnie środek cieplny przemieszcza się ku górze, co zilustrowano na rysunku 19d, a następnie wraca w kierunku GT ceramicznego próbnika (rys. 19e). W przypadku kiedy GT nie znajduje się w środku cieplnym próbnika zachodzi przemieszczanie się dodatkowego strumienia cieplnego przez GT. Konsekwencją tego zjawiska jest zarejestrowanie wyższej temperatury związanej nie tylko z odprowadzaniem ciepła z danej mikrobjetości ciekłego stopu, jak również strumienia ciepła przepływającego od środka cieplnego w kierunku gradientu temperatury. Przeprowadzone symulacje potwierdzają występowanie zjawiska przemieszczania się środka cieplnego, którego występowanie zarejestrowano na krzywej derywacyjnej w postaci dodatkowego efektu. Występowanie tego efektu na charakterystykach ATD również zidentyfikowano dla badanych stopów na bazie stopu AM60 z dodatkami stopowymi opisanymi w dalszej części monografii.

Na rysunku 20 (a, b) przedstawiono mikrostrukturę stopu AM60 studzonego w powietrzu w temperaturze otoczenia.



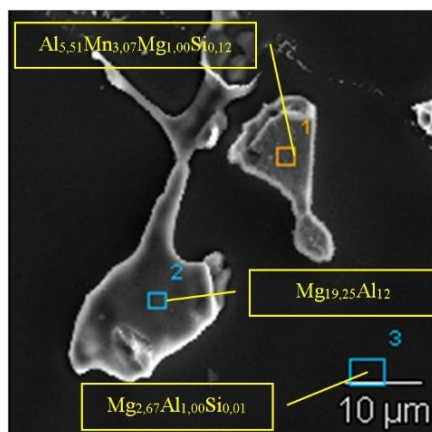
Rys. 20. Mikrostruktura stopu AM60 studzonego w powietrzu w temperaturze otoczenia (a-b) [107]

Na rysunku 21 przedstawiono zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ z zaznaczonymi obszarami (1, 2, 3) punktowej analizy składu chemicznego. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1, 2 i 3 mikrostruktury stopu AM60 krzepnącego w ceramicznym próbniku przedstawiono na rysunku 14, a w tabeli 10

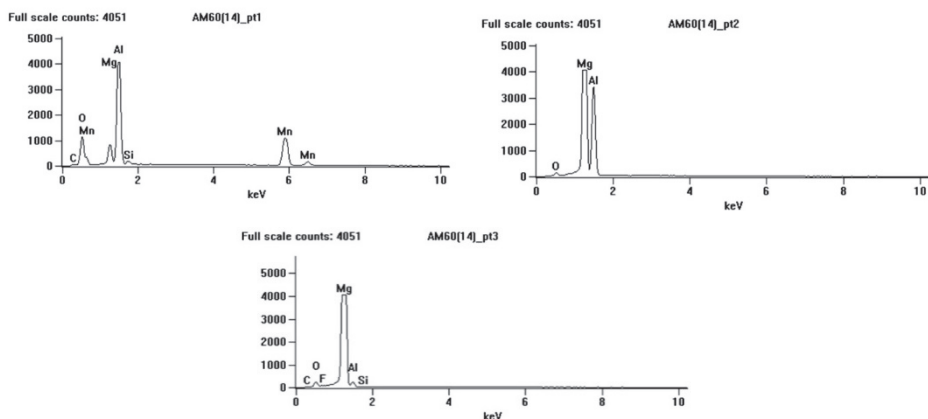
przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego w badanych punktach stopu AM60. Powierzchnia badanej próbki stopu AM60 stosunkowo szybko ulega utlenianiu, stąd też w punktach 1-3 analizy zidentyfikowano tlen. Fluor zidentyfikowany na znacznej powierzchni próbki (punkt 3) pochodzi prawdopodobnie z płynów stosowanych podczas przygotowywania zglądów metalograficznych. Stężenie masowe Al w fazie  $\alpha_{\text{Mg}}$  wynosi około 3,9% (rys. 21, rys. 22, tab. 10: punkt 3). Faza eutektyczna magnezowo-aluminiowa ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) ma podwyższony udział atomów magnezu zbliżony do fazy  $\text{Mg}_{19,5}\text{Al}_{12}$  (rys. 21, rys. 22, tab.: punkt 2). W mikrostrukturze stopu zidentyfikowano wydzielenia międzymetalicznej fazy aluminiowo-manganowej typu  $\text{Al}_{5,51}\text{Mn}_{3,07}\text{Mg}_{1,00}\text{Si}_{0,12}$  (rys. 21, rys. 22, tab. 10: punkt 1).

Tabela 10. Punkty analizy składu chemicznego w fazach stopu AM60 [107]

Punkt analizy	Pierwiastek	Stężenie pierwiastków, %	
		Masowe	Atomowe
1	Mg	7,1	10,3
	Al	43,1	56,8
	Si	1,0	1,2
	Mn	48,8	31,6
2	Mg	59,1	61,6
	Al	40,9	38,4
	Si	—	—
	Mn	—	—
3	Mg	95,8	96,2
	Al	3,9	3,6
	Si	0,3	0,2
	Mn	—	—

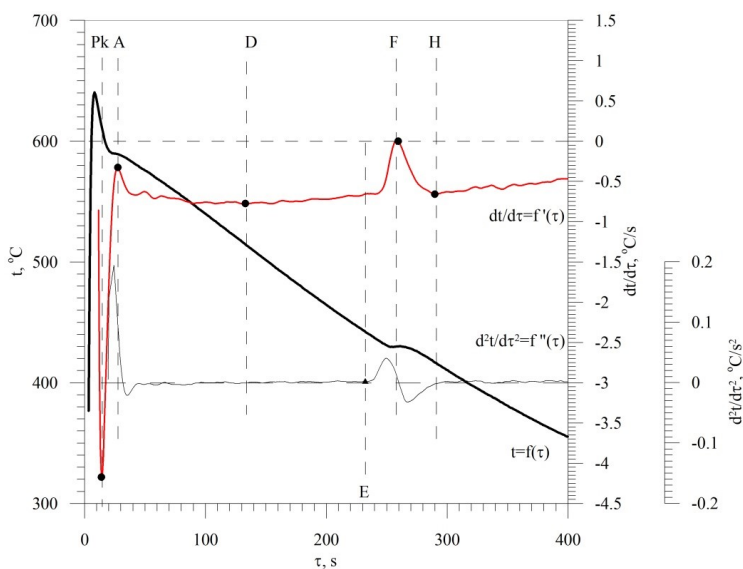


Rys. 21. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia [107]



Rys. 22. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1, 2 i 3 mikrostruktury stopu AM60 krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C–PŁ [107]

Na rysunku 23 przedstawiono reprezentatywne charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$  oraz  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AZ91 stygnącego w próbniku ceramicznym ATD10C–PŁ w temperaturze otoczenia.



Rys. 23. Charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AZ91 stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w temperaturze otoczenia [107]

W tabeli 11 przedstawiono punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AZ91 stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.

Tabela 11. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AZ91 stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w powietrzu otoczenia [107]

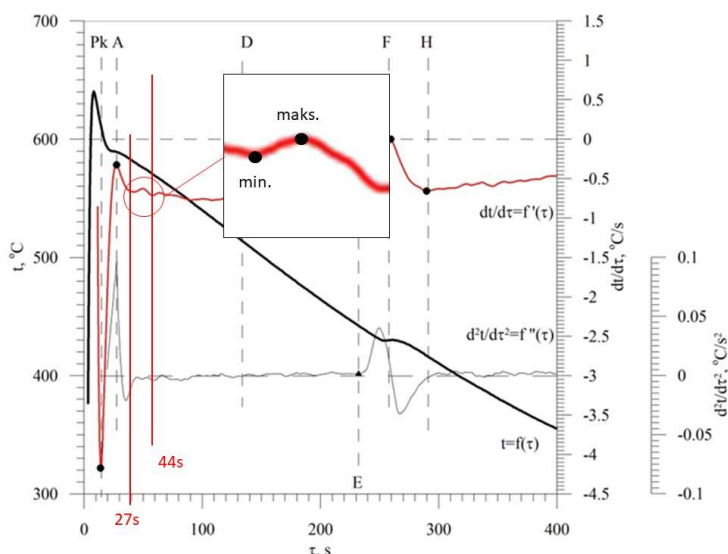
Punkt	$\tau$ , s	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s	$Z = d^2t/d\tau^2 \cdot 10^{-3}$ , °C/s <sup>2</sup>	Krystalizująca faza międzymetaliczna
Pk	13,8	613	-4,17	159,99	$\alpha_{Mg}$
A	27,4	589	-0,33	-50,23	
D	133,0	514	-0,78	-0,73	
E	232,2	442	-0,65	0,83	$\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$
F	258,6	430	0,01	71,75	
H	290,6	416	-0,66	-35,20	koniec krystalizacji

Na krzywej derywacyjnej ( $dt/d\tau$ ) punkty: Pk, A, D i E wyznaczają efekt cieplny krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w objętości próbника; E, F i H wyznaczają efekt cieplny krystalizacji eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Po przechłodzeniu metalu poniżej równowagowej temperatury likwidus zarodkują i wzrastają ziarna fazy  $\alpha_{Mg}$  w rzeczywistej temperaturze likwidus  $t_A = 589^\circ\text{C}$ . Zaobserwowane obniżenie temperatury likwidus w stosunku do stopu AM60 spowodowane jest przede wszystkim wyższym stężeniem o 3% Al w stopie AZ91, a zatem przesuwaniem się składu chemicznego stopu w układzie Mg–Al w kierunku punktu eutektycznego. Intensywność zmiany szybkości stygnięcia w początkowym etapie krystalizacji ziarn fazy  $\alpha_{Mg}$  jest mniejsza w porównaniu do krystalizacji stopu AM60 i wynosi  $Z_{Pk} = 159,99 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/s}^2$ . Podobnie jak dla AM60 na krzywej stygnięcia  $t = f(\tau)$  nie występuje rekalescencja temperatury stopu podczas jego studzenia. Po osiągnięciu w punkcie A maksimum efektów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  intensywność zmiany szybkości stygnięcia zmniejsza się do  $Z_A = -50,23 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/s}^2$ . Krystalizacja stopu AZ91 po maksimum efektów cieplnych (punkt A) charakteryzuje się nieco mniejszą dynamiką  $d^2t/d\tau^2$  procesów cieplnych podczas krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  od dynamiki podczas krystalizacji stopu AM60 (rys. 11). Tak jak dla stopu AM60 nie cała objętość ciekłego stopu krystalizuje jako faza  $\alpha_{Mg}$ . Na krzywej derywacyjnej podczas krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w stopie AZ91 występuje efekt cieplny Pk–A–D. Czas trwania tego efektu wynosi  $SK_{Pk-D} = \tau_D - \tau_{Pk} = 119,2$  s i jest krótszy o 10,4 s od czasu trwania tego efektu w stopie AM60. Efekt cieplny



Pk–A–D obejmuje etap intensywnego zarodkowania i wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ , na odcinku pomiędzy punktami D i E kinetyka procesów cieplnych ( $dt/d\tau$ ) wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  silniej maleje w porównaniu do stopu AM60. Dynamika procesów cieplnych w otoczeniu punktu D zmienia się odpowiednio  $ZD = -0,73 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ , a  $ZE = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ . Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al, co w konsekwencji prowadzi do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Po przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej równowagowej temperatury przemiany eutektycznej w rzeczywistej temperaturze przemiany  $t_F = 430^\circ\text{C}$  zarodkuje i wzrasta eutektyka  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Rzeczywista temperatura krystalizacji eutektycznej w badanym stopie jest niższa od temperatury równowagowej w układzie Mg–Al ( $T_{\text{eut}} = 437^\circ\text{C}$ ), spowodowane jest to tym, że w stopie AZ91, oprócz podstawowych składników takich jak Mg i Al, obecne są również inne pierwiastki, a w szczególności 0,1% Mn wpływającego na podwyższenie oraz 0,8% Zn wpływającego na obniżenie tej temperatury. Stąd też można domniemać, że w tak złożonym układzie równowagowym Mg–Al–Zn–Mn–... temperatura przemiany eutektycznej jest niższa od rzeczywistej zarejestrowanej w próbniku ATD, gdyż prawdopodobnie wpływ Zn na temperaturę przemiany eutektycznej jest silniejszy niż Mn. Podobnie jak w przypadku stopu AM60 proces krystalizacji eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  przebiega z nieco mniejszą, w porównaniu do stopu AM60, dynamiką procesów cieplnych krystalizacji zarówno przed maksimum ( $ZF = 71,75 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ ), jak i po maksimum ( $ZH = -35,20 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ ) tych efektów (punkt F). W stopie AZ91 ukształtowany przez krystalizację eutektyki efekt cieplny E–F–H jest większy i zachodzi w dłuższym czasie w porównaniu do stopu AM60. Stop AZ91 zakrzepł w objętości próbника ATD10C–PŁ w czasie  $SK_{\text{Pk-H}} = \tau_H - \tau_{\text{Pk}} = 276,8 \text{ s}$ , z czego krystalizacja fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  trwała  $SK_{\text{Pk-E}} = \tau_E - \tau_{\text{Pk}} = 218,4 \text{ s}$ , a krystalizacja eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$   $SK_{\text{E-H}} = \tau_H - \tau_E = 58,4 \text{ s}$ .

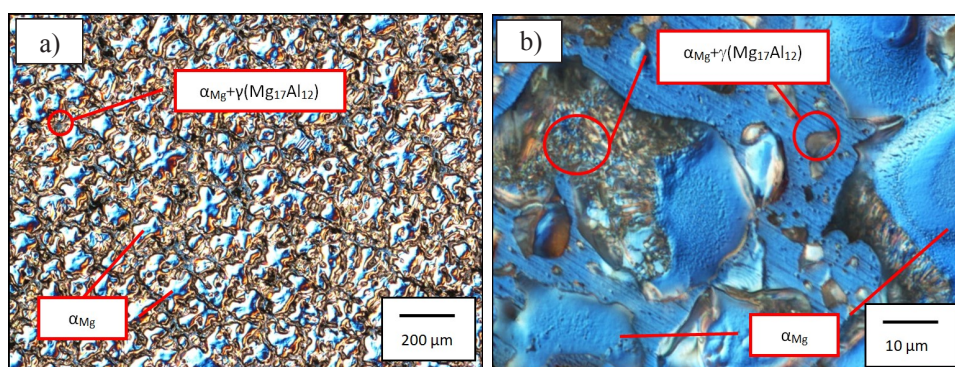
Na krzywej derywacyjnej, analogicznie jak dla stopu AM60, zaobserwowano efekt cieplny występujący pomiędzy punktami A–D, który nie pochodzi od krystalizacji żadnej z identyfikowanych faz. Zjawisko to identyfikowane jest w przedziale czasowym pomiędzy 27–44 sekundą od chwili zalania próbника. Na rysunku 24 przedstawiono występowanie tego zjawiska na charakterystykach ATD.



Rys. 24. Efekt cieplny na krzywej ATD występujący podczas krystalizacji stopu AZ91 niezwiązany z krystalizacją pojedynczej fazy lub układu faz

Występowanie tego efektu na charakterystykach ATD również zidentyfikowano dla badanych stopów na bazie stopu AZ91 z dodatkami stopowymi opisanymi w dalszej części monografii.

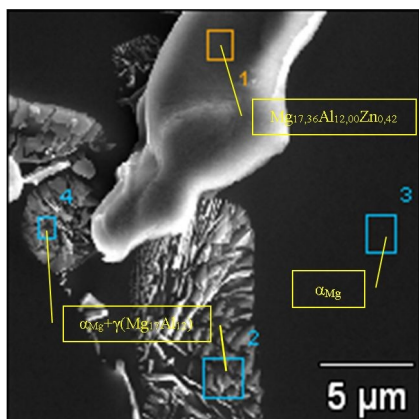
Na rysunku 25 (a, b) przedstawiono mikrostrukturę stopu AZ91 studzonego w powietrzu otoczenia.



Rys. 25. Mikrostruktura stopu AZ91 studzonego w powietrzu otoczenia (a-b)

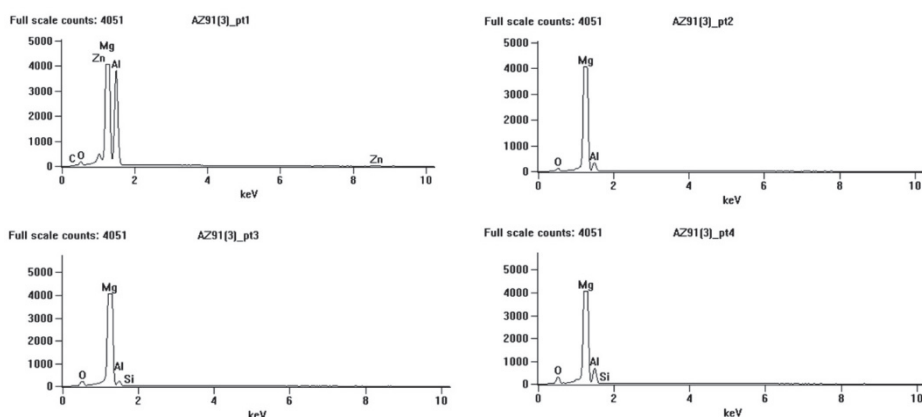
Na rysunku 26 przedstawiono zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ z zaznaczonymi obszarami (1-4) punktowej analizy składu chemicznego. Wykresy

analizy składu chemicznego w punktach 1-4 mikrostruktury stopu AZ91 krzepnącego w ceramicznym próbniku przedstawiono na rysunku 27, a w tablicy 12 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego w badanych punktach stopu AZ91.



Rys. 26. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [107]

Powierzchnia badanej próbki stopu AZ91, podobnie stopu AM60, stosunkowo szybko ulega utlenianiu, stąd też w punktach 1-4 analizy zidentyfikowano tlen. W fazie  $\alpha_{\text{Mg}}$  stężenie masowe Al wynosi około 4,4%, a Si około 0,3% (rys. 26, rys. 27, tab. 12: punkt 3). Równowagowa faza eutektyczna magnezowo–alumiowa ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) ma dodatkowy udział atomów Zn zbliżony do fazy  $\text{Mg}_{17,36}\text{Al}_{12,00}\text{Zn}_{0,42}$  (rys. 26, rys. 27, tab. 12: punkt 1). W drobnopłytkowej eutektyce typu  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  (rys. 26, rys. 27, tab. 12: punkt 2 i 4) stężenie pierwiastków zmienia się odpowiednio w zakresie: 85,6-89,4% Mg, 10,6-1,0% Al, 0-0,4% Si.



Rys. 27. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1, 2, 3 i 4 mikrostruktury stopu AZ91 krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [107]

Tabela 12. Punkty analizy składu chemicznego w fazach stopu AZ91 [107]

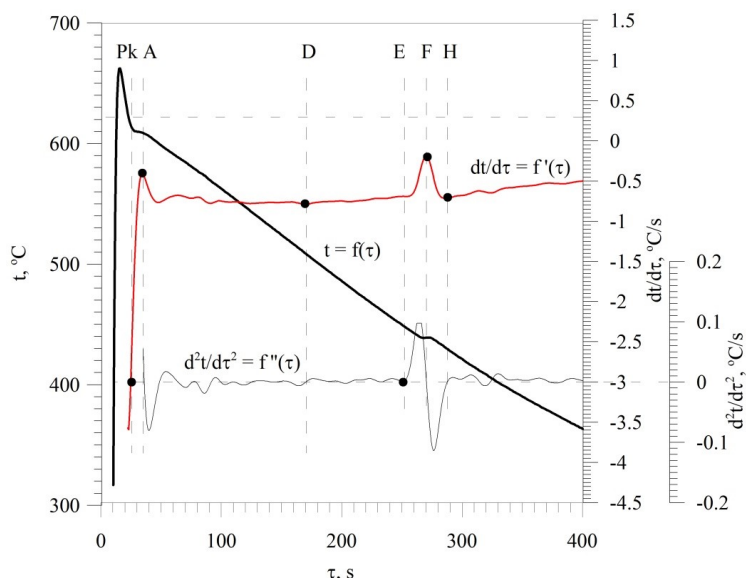
Punkt analizy	Pierwiastek	Stężenie pierwiastków, %	
		Masowe	Atomowe
1	Mg	54,6	58,3
	Al	41,9	40,3
	Si	–	–
	Zn	3,5	1,4
2	Mg	89,4	90,4
	Al	10,6	9,6
	Si	–	–
	Zn	–	–
3	Mg	95,3	95,8
	Al	4,4	4,0
	Si	0,3	0,2
	Zn	–	–
4	Mg	85,6	86,9
	Al	14,0	12,8
	Si	0,4	0,3
	Zn	–	–

### 7.7.3.2. Wpływ dodatków chromu lub/i wanadu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AM60

#### 7.7.3.2.1. Wpływ dodatku chromu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AM60

Na rysunku 28 przedstawiono reprezentatywne charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$  oraz  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AM60 z dodatkiem chromu w ilości 0,1% stygnącego w próbniku ceramicznym ATD10C–PŁ w temperaturze otoczenia.

W tabeli 13 przedstawiono punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w temperaturze otoczenia.



Rys. 28. Charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia

Tabela 13. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w powietrzu otoczenia

Punkt	$\tau$ , s	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s	$Z \approx d^2t/d\tau^2$ , $10^{-3}$ , °C/s <sup>2</sup>	Krystalizująca faza międzymetaliczna
Pk	24,8	615	-2,93	482,17	$\alpha_{\text{Mg}}$
A	31,2	609	-0,18	-46,69	
D	171,2	508	-0,80	-1,29	
E	251,2	448	-0,69	1,24	$\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$
F	271,2	439	0,02	53,88	
H	287,2	430	-0,75	-67,08	koniec krystalizacji

Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus zarodkują i wzrastają ziarna fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w rzeczywistej temperaturze likwidus  $t_A = 609^\circ\text{C}$ . Intensywność zmiany szybkości stygnięcia w początkowym etapie krystalizacji ziarn fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  wynosi  $Z_{\text{Pk}} = 482,17 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}^2$ . Po osiągnięciu w punkcie A maksimum efektów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  intensywność zmiany szybkości stygnięcia zmniejsza się do  $Z_A = -46,69 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}^2$ . Nie cała objętość ciekłego stopu krystalizuje jako faza  $\alpha_{\text{Mg}}$ . Na krzywej derywacyjnej podczas krystalizacji

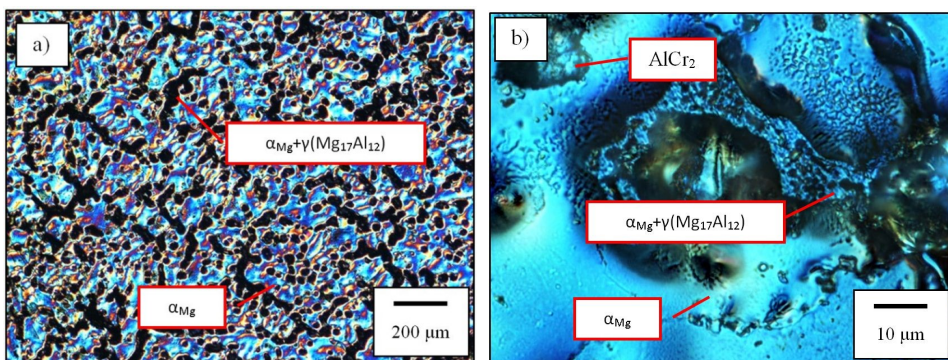
fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w stopie AM60 + 0,1% Cr występuje efekt cieplny Pk–A–D. Czas trwania tego efektu wynosi  $SK_{\text{Pk-D}} = \tau_{\text{D}} - \tau_{\text{Pk}} = 145$  s, Efekt cieplny Pk–A–D obejmuje etap intensywnego zarodkowania i wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ , na odcinku pomiędzy punktami D i E kinetyka procesów cieplnych ( $dt/d\tau$ ) wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  nieco maleje. Dynamika procesów cieplnych w otoczeniu punktu D zmienia się odpowiednio  $ZD = -1,29 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}^2$ , a  $ZE = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}^2$ . Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al, co w konsekwencji prowadzi do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Po przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej równowagowej temperatury przemiany eutektycznej w rzeczywistej temperaturze przemiany  $t_F = 439^\circ\text{C}$  zarodkuje i wzrasta eutektyka  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Proces krystalizacji eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  przebiega ze znaczną dynamiką procesów cieplnych krystalizacji zarówno przed maksimum ( $ZF = 53,88 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}^2$ ), jak i po maksimum ( $ZH = -67,08 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}^2$ ) tych efektów (punkt F). Stop AM60 + 0,1% Cr zakrzepł w objętości próbника ATD10C–PŁ w czasie  $SK_{\text{Pk-H}} = \tau_{\text{H}} - \tau_{\text{Pk}} = 262,4$  s, z czego krystalizacja fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  trwała  $SK_{\text{Pk-E}} = \tau_{\text{E}} - \tau_{\text{Pk}} = 226,4$  s, a krystalizacja eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$   $SK_{\text{E-H}} = \tau_{\text{H}} - \tau_{\text{E}} = 36$  s.

Wprowadzenie 0,1% Cr do stopu AM60 w odniesieniu do znormalizowanego stopu AM60 wpłynęło na: skrócenie czasu krzepnięcia stopu w objętości próbника ATD10C–PŁ  $SK_{\text{Pk-H}}$ , zmniejszenie dynamiki procesów cieplnych końcowego etapu krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  (odcinek A–D)  $ZD$ . Nie zidentyfikowano dodatkowego efektu cieplnego od krystalizacji faz bogatych w chrom. Charakterystyczne dla stopu AM60, po wprowadzeniu 0,1% C, zmniejszenie dynamiki procesów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  po maksimum jej efektów cieplnych prawdopodobnie związane jest z nakładaniem się efektów cieplnych krystalizacji faz – rozrostu dotychczas nierozpuszczonych całkowicie w stopie faz chromowych  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$  bogatszych w chrom. Wzrost tych faz następuje w stosunkowo długim czasie (punkty A–E) i z małą dynamiką procesów cieplnych krystalizacji, co jest prawdopodobnie przyczyną braku oddzielnego efektu cieplnego na charakterystyce  $dt/d\tau$ .

W celu wprowadzenia do stopu AM60 dodatku Cr wykorzystano zaprawę AlCr15. Do ciekłego stopu AM60 wprowadzono odpowiednią ilość zaprawy umożliwiającą wprowadzenie Cr na poziomie 0,1%. Następnie stop przegrzano do temperatury  $800^\circ\text{C}$  i izotermicznie wytrzymało przez 20 min. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi w rozdziale 7.7.2 wprowadzona zaprawa jest w postaci stałej, jako mieszanina faz  $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$  ( $\text{Al}_7\text{Cr}$ ) i  $\text{AlCr}_2$ . Rozpuszczalność chromu

w magnezie wynosi 1% at, zaś aluminium 11,6% at; w związku z tym w wyniku dyfuzyjnego rozpuszczania wprowadzona zaprawa uległa, co najmniej, częściowemu rozpuszczeniu. W ciekłym stopie mogą unosić się nierozpuszczone konglomeraty Cr lub/i  $Al_xCr_y$ . W wyniku intensywnego mechanicznego mieszania ciekłego stopu są one równomiernie w nim rozprowadzone. Po zalaniu formy i przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  nadmiar nierozpuszczonego w niej chromu i aluminium spychany jest przed jej front krystalizacji. Wzbogacenie pozostałej części cieczy przede wszystkim w Cr i w mniejszym stopniu w Al sprzyja tworzeniu się faz międzymetalicznych alumiowo-chromowych o zwiększonym udziale Cr niż ma to miejsce w zaprawie  $AlCr_{15}$ , np.:  $Al_4Cr$ ,  $\alpha Al_9Cr_4$ ,  $\beta Al_9Cr_4$ ,  $\alpha Al_8Cr_5$ ,  $AlCr_2$ . Potwierdzeniem tej hipotezy są przeprowadzone badania rentgenowskie, które wykazały, że w mikrostrukturze badanego stopu nie identyfikowano ubogiej w chrom fazy  $Al_{13}Cr_2$  występującej w zaprawie.

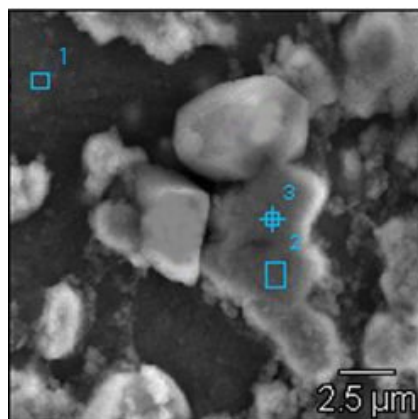
Na rysunku 29 (a, b) przedstawiono mikrostrukturę stopu AM60 z dodatkiem stopowym 0,1% Cr krzepnącego w formie ceramicznej. Mikrostruktura stopu AM60 + 0,1% Cr złożona jest podobnie jak stopie AM60 z fazy  $\alpha_{Mg}$  oraz widocznie rozdrobnionej fazy eutektycznej  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$  w odniesieniu do stopu wyjściowego.



Rys. 29. Mikrostruktura stopu AM60 + 0,1% Cr krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PL [108]

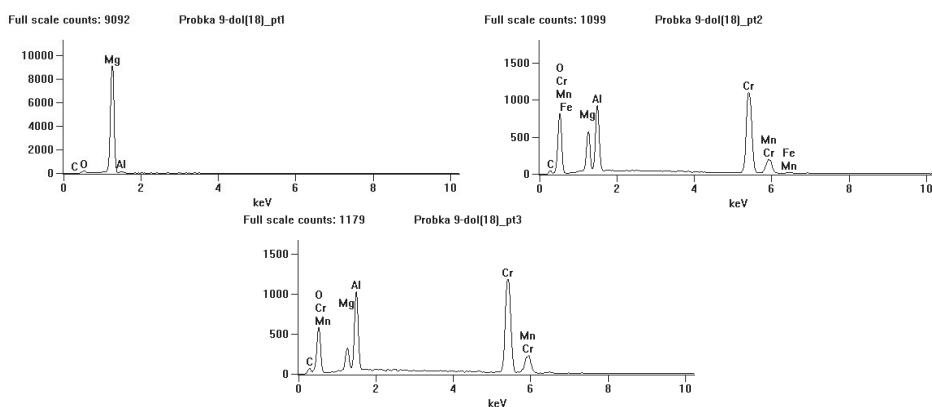
Na rysunku 30 przedstawiono zdjęcie mikrostruktury stopu AM60 + 0,1% Cr z mikroskopu elektronowego z zaznaczonymi obszarami (1-3) punktowej analizy składu chemicznego.





Rys. 30. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr krzepnącego w formie ceramicznej [108]

Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-3 mikrostruktury stopu AM60 z dodatkiem chromu przedstawiono na rysunku 31, a w tablicy 14 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego w badanych punktach stopu. Powierzchnia badanej próbki stopu ulega utlenianiu, stąd też w punktach 1-3 analizy zidentyfikowano tlen. Stężenie masowe Al w fazie  $\alpha_{Mg}$  wynosi około 4% (rys. 30, rys. 31, tab. 14: punkt 1). W mikrostrukturze stopu zidentyfikowano wydzielienia nierównowagowej międzymetalicznej fazy pochodzącej od wprowadzonego dodatku chromu, którą przedstawiono na rysunku 29 (b). Zaobserwowano i przeanalizowano za pomocą mikroskopii skaningowej z analizą EDx jako fazę najprawdopodobniej typu  $AlCr_2$ , ( $Al_{1,00}Cr_{2,14}Mg_{0,36}Mn_{0,17}$ ) (rys. 30, rys. 31, tab. 14: punkt 4) oraz fazę typu  $AlCr_2$  ( $Al_{1,00}Cr_{2,12}Mg_{0,74}Mn_{0,17}Fe_{0,04}$ ) (rys. 30, rys. 31, tab. 14: punkt 3), których występowanie opisano w pracach [109, 110].



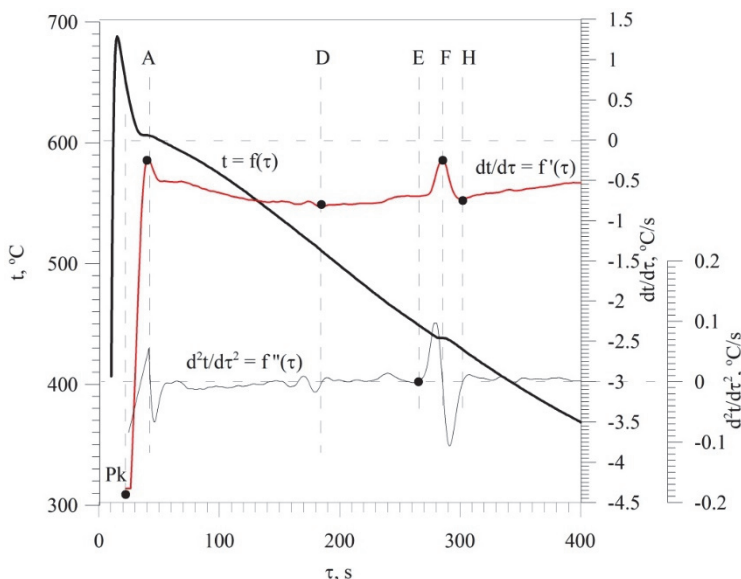
Rys. 31. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-4 mikrostruktury stopu AM60 + 0,1% Cr krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PL [108]





### 7.7.3.2.2. Wpływ dodatku wanadu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AM60

Na rysunku 33 przedstawiono reprezentatywne charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$  (krzywa stygnięcia),  $dt/d\tau = f'(\tau)$  oraz  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AM60 z dodatkiem wanadu w ilości 0,1% stygnącego w próbniku ceramicznym ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.



Rys. 33. Charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia

W tabeli 15 przedstawiono punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.

Tabela 15. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w powietrzu otoczenia

Punkt	$\tau$ , s	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s	$Z \approx d^2t/d\tau^2 \cdot 10^{-3}$ , °C/s <sup>2</sup>	Krystalizująca faza międzymetaliczna
Pk	22,3	655	-5,17	302,37	$\alpha_{Mg}$
A	40,1	606	-0,25	-64,54	
D	185,4	511	-0,83	-2,42	
E	266,1	449	-0,69	3,51	$\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$
F	285,3	438	-0,25	94,68	
H	303,2	429	-0,73	-71,88	koniec krystalizacji

Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus zarodkują i wzrastają ziarna fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w rzeczywistej temperaturze likwidus  $t_A = 606^\circ\text{C}$ . Intensywność zmiany szybkości stygnięcia w początkowym etapie krystalizacji ziarn fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  wynosi  $ZP_k = 302,37 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C/s}^2$ . Po osiągnięciu w punkcie A maksimum efektów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  intensywność zmiany szybkości stygnięcia zmniejsza się do  $ZA = -64,54 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C/s}^2$ . Nie cała objętość ciekłego stopu krystalizuje jako faza  $\alpha_{\text{Mg}}$ . Na krzywej derywacyjnej podczas krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w stopie AM60 + 0,1%V występuje efekt cieplny Pk–A–D. Czas trwania tego efektu wynosi  $SK_{Pk-D} = \tau_D - \tau_{Pk} = 163,1$  s. Efekt cieplny Pk–A–D obejmuje etap intensywnego zarodkowania i wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ ; na odcinku pomiędzy punktami D i E kinetyka procesów cieplnych ( $dt/d\tau$ ) wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  nieco maleje. Dynamika procesów cieplnych w otoczeniu punktu D zmienia się odpowiednio  $ZD = -2,42 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C/s}^2$ , a  $ZE = 3,51 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C/s}^2$ . Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al, co w konsekwencji prowadzi do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Po przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej równowagowej temperatury przemiany eutektycznej w rzeczywistej temperaturze przemiany  $t_F = 438^\circ\text{C}$  zarodkuje i wzrasta eutektyka  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Proces krystalizacji eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  przebiega ze znaczną dynamiką procesów cieplnych krystalizacji zarówno przed maksimum ( $ZF = 94,68 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C/s}^2$ ), jak i po maksimum ( $ZH = -71,88 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C/s}^2$ ) tych efektów (punkt F). Stop AM60 + 0,1%V zakrzepł w objętości próbника ATD10C–PŁ w czasie  $SK_{Pk-H} = \tau_H - \tau_{Pk} = 280,9$  s, z czego krystalizacja fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  trwała  $SK_{Pk-E} = \tau_E - \tau_{Pk} = 243,8$  s, a krystalizacja eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$   $SK_{E-H} = \tau_H - \tau_E = 37,1$  s.

Wprowadzenie 0,1% V do stopu AM60 w odniesieniu do znormalizowanego stopu AM60 wpłynęło na: skrócenie czasu krzepnięcia stopu w objętości próbника ATD10C–PŁ  $SK_{Pk-H}$ , zmniejszenie dynamiki procesów cieplnych końcowego etapu krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  (odcinek A–D)  $ZD$ . Nie zidentyfikowano dodatkowego efektu cieplnego od krystalizacji faz bogatych w wanad. Spowodowane jest to prawdopodobnie nakładaniem się efektów cieplnych od krystalizacji tych faz na główne efekty charakterystyczne dla stopu AM60 i częściowym rozpuszczaniem się wanadu w nierównowagowych fazach  $\alpha_{\text{Mg}}$  i  $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ .

W celu wprowadzenia do stopu AM60 dodatku V wykorzystano zaprawę AlV10. Do ciekłego stopu AM60 wprowadzono odpowiednią ilość zaprawy umożliwiającą wprowadzenie V na poziomie 0,1%. Następnie stop przegrzano do

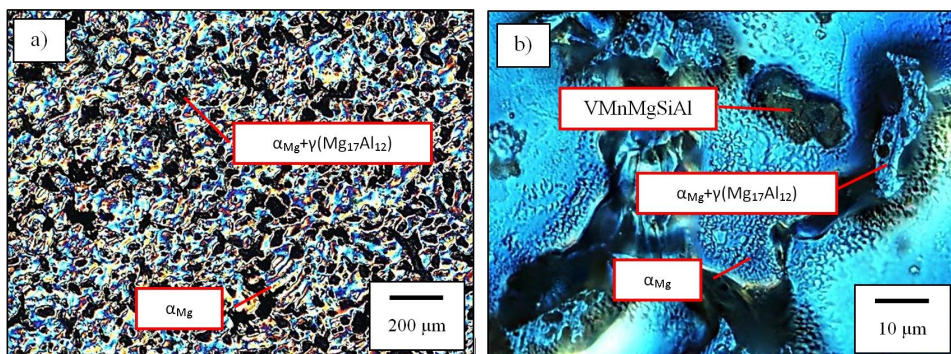
temperatury 800°C i izotermicznie wytrzymano przez 20 min. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi w rozdziale 7.7.2 wprowadzona zaprawa jest w postaci stałej, jako mieszanina faz  $Al_3V$ . Rozpuszczalność wanadu w magnezie wynosi 0,3% at, w związku z tym w wyniku dyfuzyjnego rozpuszczania wprowadzona zaprawa uległa, co najmniej, częściowemu rozpuszczeniu. Podobnie jak w przypadku dodatku chromu w ciekłym stopie mogą unosić się nierozpuszczone konglomeraty V lub/i  $Al_xV_y$ . W wyniku intensywnego mechanicznego mieszania ciekłego stopu są one równomiernie w nim rozprowadzone. Po zalaniu formy i przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  nadmiar nierozpuszczonego w niej wanadu i aluminium spychany jest przed jej front krystalizacji. Wzbogacenie pozostałej części cieczy przede wszystkim w V i w mniejszym stopniu w Al sprzyja tworzeniu się faz międzymetalicznych aluminiowo-wanadowych  $Al_3V$ , a także może wpływać na tworzenie się w mikrostrukturze zbliżonej do eutektycznej międzymetalicznej nierównowagowej fazy pochodzącej od wprowadzonego dodatku wanadu typu  $(M)_{17}Al_{12}$ , gdzie  $M = \{V, Mn, Mg, \dots\}$ .

Analogicznie jak w przypadku stopu AM60 z dodatkiem 0,1% chromu charakterystyczne dla stopu AM60 po wprowadzeniu 0,1% V zmniejszenie dynamiki procesów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  po maksimum jej efektów cieplnych prawdopodobnie związane jest z nakładaniem się efektów cieplnych krystalizacji faz – rozrostu dotychczas nierozpuszczonych całkowicie w stopie faz wanadowych  $Al_xV_y$  bogatszych w wanad, a następnie tworzenie się eutektycznej międzymetalicznej nierównowagowej fazy pochodzącej od wprowadzonego dodatku wanadu typu najprawdopodobniej  $(M)_{17}Al_{12}$ . Wzrost tych faz następuje w stosunkowo długim czasie (punkty A–E) i z małą dynamiką procesów cieplnych krystalizacji, co jest prawdopodobnie przyczyną braku oddzielnego efektu cieplnego na charakterystyce  $dt/dt$ .

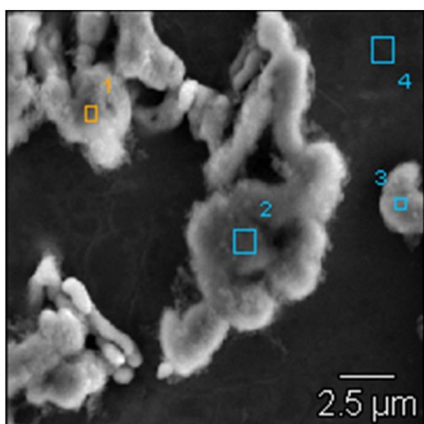
Na rysunku 34 (a, b) przedstawiono mikrostrukturę stopu AM60 z dodatkiem wanadu w ilości 0,1% krzepnącego w formie ceramicznej. Mikrostruktura stopu AM60 + 0,1% V złożona jest, podobnie jak w stopie AM60 z fazy  $\alpha_{Mg}$  oraz eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$  z widocznie rozdrobnioną fazą  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$  w stosunku do stopu wyjściowego.

Na rysunku 35 przedstawiono zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 + 0,1%V z zaznaczonymi obszarami (1-4) punktowej analizy składu chemicznego. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach

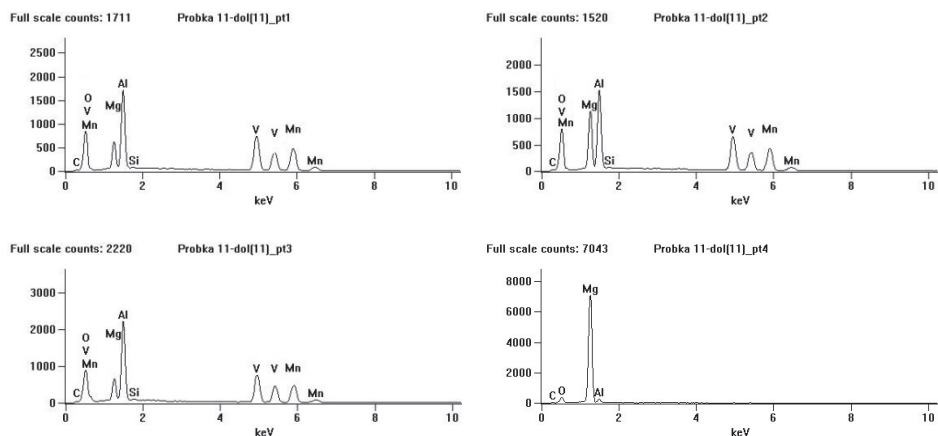
1-4 mikrostruktury stopu AM60 z dodatkiem wanadu przedstawiono na rysunku 36, a w tablicy 16 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego w badanych punktach stopu AM60 + 0,1% V. Powierzchnia badanej próbki stopu stosunkowo szybko ulega utlenianiu, stąd też w punktach 1-4 analizy zidentyfikowano tlen. Stężenie masowe Al w fazie  $\alpha_{Mg}$  wynosi około 8% (rys. 34, rys. 35, tab. 16: punkt 4). W mieszaninie faz eutektycznych magnezowo–alumiiniowych typu  $\alpha_{Mg} + (M)_{17}Al_{12}$ , faza  $(M)_{17}Al_{12}$  posiada udział atomów magnezu zbliżony do fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  (rys. 34, rys. 35, tab. 16: punkty 1,2). W mikrostrukturze stopu zidentyfikowano wydzielienia międzymetalicznej nierównowagowej fazy pochodzącej od wprowadzonego dodatku wanadu typu najprawdopodobniej  $(M)_{17}Al_{12}$ , gdzie  $M = \{V, Mn, Mg, Si\}$  o różnych udziałach atomowych (rys. 34b) typu najprawdopodobniej  $(V_{6,78}Mn_{6,15}Mg_{4,3}Si_{0,72}Al_{12,00})$  (rys. 34, rys. 35, tab. 16: punkt 3).



Rys. 34. Mikrostruktura stopu AM60 + 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C–PŁ [108]



Rys. 35. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 + 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C–PŁ [108]

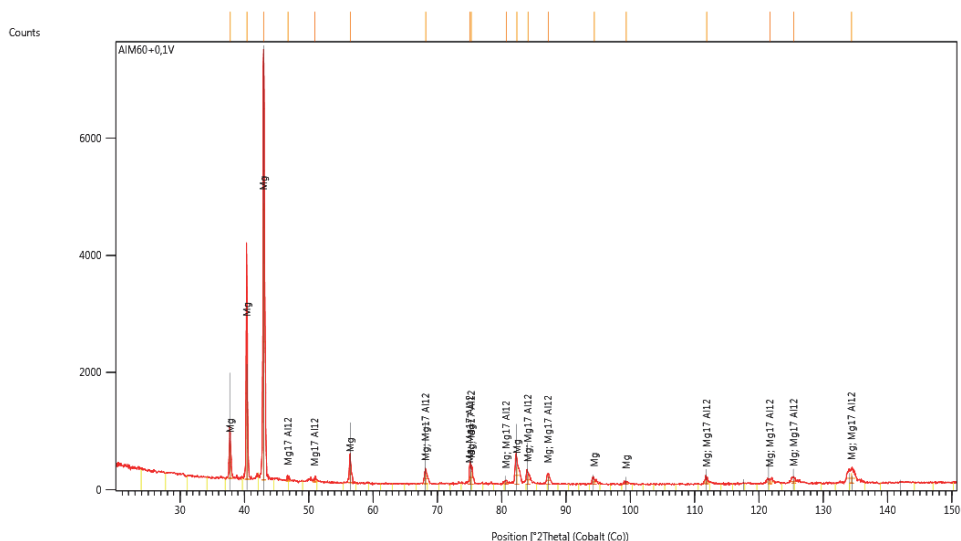


Rys. 36. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-4 mikrostruktury stopu AM60 + 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ

Tabela 16. Wyniki analizy składu chemicznego w stopie AM60 + 0,1% V

Punkt analizy	Pierwiastek	Stężenie pierwiastków w stopie, %		Faza lub układ faz
		Masowe	Atomowe	
1	Mg	10,2	16,2	typ $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ (wydzielenia masowe $(\text{VMnSiMg})_{17}\text{Al}_{12}$ )
	Al	24,5	35,0	
	Si	2,0	2,6	
	V	31,3	23,7	
	Mn	32,0	22,5	
2	Mg	18,0	27,0	typ $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ (wydzielenia masowe $(\text{VMnSiMg})_{17}\text{Al}_{12}$ )
	Al	23,2	31,3	
	Si	1,6	2,2	
	V	28,7	20,5	
	Mn	28,5	18,9	
3	Mg	9,3	14,5	typ $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ $\text{V}_{6,78}\text{Mn}_{6,15}\text{Mg}_{4,35}\text{Si}_{0,72}\text{Al}_{12,00}$
	Al	28,6	40,0	
	Si	1,8	2,4	
	V	30,5	22,6	
	Mn	29,8	20,5	
4	Mg	91,2	92	$\alpha_{\text{Mg}}$
	Al	8,8	8	

Na rysunku 37 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski stopu AM60 zawierającego 0,1% V.



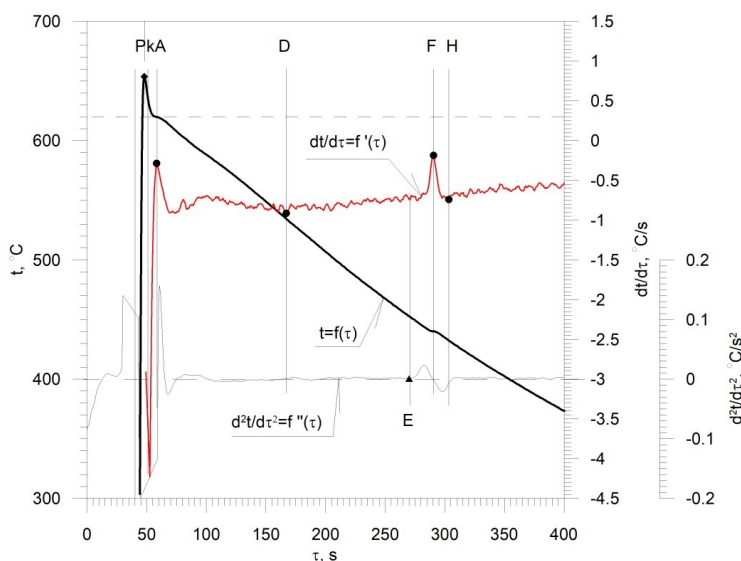
Rys. 37. Dyfraktogram rentgenowski stopu AM60 + 0,1% V

Badania rentgenowskie potwierdziły występowanie w mikrostrukturze badanego stopu występowanie pierwotnej fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ , faz  $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Nie wykazały występowania w badanym obszarze faz pochodzących od wprowadzonej zaprawy, co może być potwierdzeniem, że wprowadzony wanad wszedł w skład nowo powstałej fazy  $(\text{M})_{17}\text{Al}_{12}$  zidentyfikowanej w trakcie analizy EDx, której analiza RTG nie jest w stanie zidentyfikować, ponieważ fazy tego typu nie występują w bazie danych. Nie można również wykluczyć obecności faz, np.:  $\text{Al}_{23}\text{V}_4$ ,  $\text{Al}_3\text{V}$ ,  $\text{Al}_8\text{V}_5$ .

#### 7.7.3.2.3. Wpływ dodatku chromu i wanadu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AM60

Na rysunku 30 przedstawiono reprezentatywne charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$  oraz  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AM60 z dodatkiem chromu oraz wanadu w ilości po 0,1% stygnącego w próbniku ceramicznym ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.

W tabeli 17 przedstawiono punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr + 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.



Rys. 38. Charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% V oraz 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia

Tabela 17. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr oraz 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w powietrzu otoczenia

Punkt	$\tau$ , s	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s	$Z \approx d^2t/d\tau^2 \cdot 10^{-3}$ , °C/s <sup>2</sup>	Krystalizująca faza międzymetaliczna
Pk	50,6	638	-6,06	585,99	$\alpha_{Mg}$
A	58,2	619	-0,28	-58,30	
D	167,0	534	-0,91	-23,25	
E	270,1	452	-0,73	5,17	$\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$
F	290,6	440	-0,18	99,41	
H	303,4	432	-0,74	-68,20	koniec krystalizacji

Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus zarodkują i wzrastają ziarna fazy  $\alpha_{Mg}$  w rzeczywistej temperaturze likwidus  $t_A = 619^\circ\text{C}$ . Intensywność zmiany szybkości stygnięcia w początkowym etapie krystalizacji ziarn fazy  $\alpha_{Mg}$  wynosi  $Z_{Pk} = 585,99 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}^2$ . Po osiągnięciu w punkcie A maksimum efektów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  intensywność zmiany szybkości stygnięcia zmniejsza się do  $Z_A = -58,30 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}^2$ . Nie cała objętość ciekłego stopu krystalizuje jako faza  $\alpha_{Mg}$ . Na krzywej derywacyjnej podczas krystalizacji



fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w stopie AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V występuje efekt cieplny Pk–A–D. Czas trwania tego efektu wynosi  $SK_{\text{Pk-D}} = \tau_{\text{D}} - \tau_{\text{Pk}} = 116,4\text{s}$ . Efekt cieplny Pk–A–D obejmuje etap intensywnego zarodkowania i wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ ; na odcinku pomiędzy punktami D i E kinetyka procesów cieplnych ( $dt/d\tau$ ) wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  nieco maleje. Dynamika procesów cieplnych w otoczeniu punktu D zmienia się odpowiednio  $ZD = -23,25 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ , a  $ZE = 5,17 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ . Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al, co w konsekwencji prowadzi do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Po przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej równowagowej temperatury przemiany eutektycznej w rzeczywistej temperaturze przemiany  $t_F = 440^\circ\text{C}$  zarodkuje i wzrasta eutektyka  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Proces krystalizacji eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  przebiega ze znaczną dynamiką procesów cieplnych krystalizacji zarówno przed maksimum ( $ZF = 99,41 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ ), jak i po maksimum ( $ZH = -68,20 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ ) tych efektów (punkt F). Stop AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V zakrzepł w objętości próbника ATD10C–PŁ w czasie  $SK_{\text{Pk-H}} = \tau_{\text{H}} - \tau_{\text{Pk}} = 252,8\text{ s}$ , z czego krystalizacja fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  trwała  $SK_{\text{Pk-E}} = \tau_{\text{E}} - \tau_{\text{Pk}} = 219,4\text{ s}$ , a krystalizacja eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$   $SK_{\text{E-H}} = \tau_{\text{H}} - \tau_{\text{E}} = 33,3\text{ s}$ .

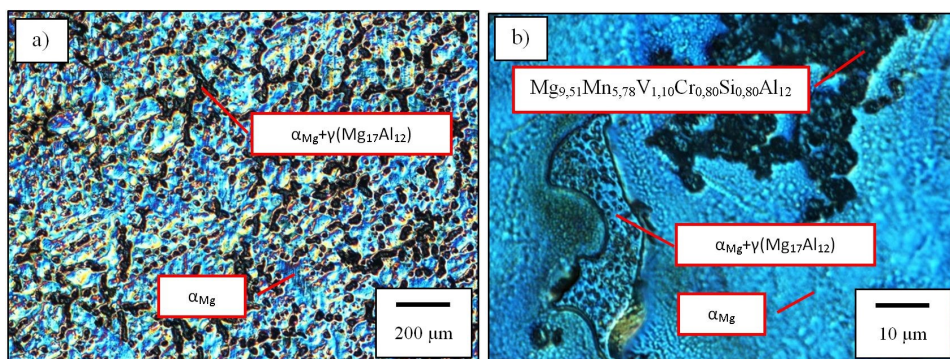
W celu wprowadzenia jednoczesnego chromu i wanadu do ciekłego stopu AM60 zastosowano zaprawy AlCr15 oraz AlV10. Zaprawy wprowadzano do ciekłego stopu w ilości gwarantującej rozpuszczenie zarówno Cr, jak i V po 0,1%. W celu utrzymania stężenia magnezu w zakresie od 5,5 do 6,5 procenta skład chemiczny stopu uzupełniano poprzez wprowadzenie odpowiedniej ilości czystego magnezu. Analogicznie, jak we wcześniej opisanych badaniach, stop przegrzano do temperatury  $800^\circ\text{C}$  i izotermicznie wytrzymano przez 20 min. Wprowadzone zaprawy ulegały co najmniej częściowemu rozpuszczeniu w wyniku dyfuzyjnego rozpuszczania. Natomiast ewentualnie nierozpuszczone konglomeraty Cr lub/i  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$  oraz V lub/i  $\text{Al}_x\text{V}_y$  mogą unosić się w ciekłym stopie. W celu równomiernego ich rozprowadzenia w cieczy stop intensywnie mieszano.

Wprowadzenie pojedynczo dodatków chromu lub wanadu do stopu AM60 sprzyja tworzeniu się faz typu  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$  oraz  $\text{Al}_x\text{V}_y$ , których możliwości tworzenia opisano w rozdziałach 7.7.3.2.1 oraz 7.7.3.2.2 monografii.

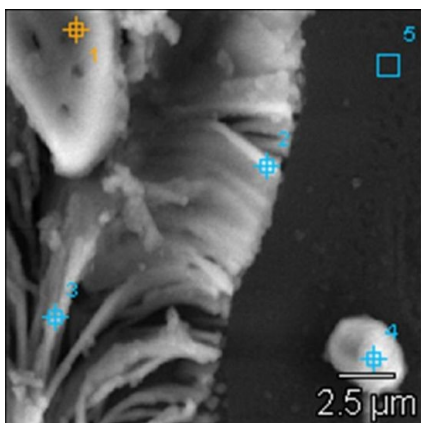
Natomiast równoczesne wprowadzenie chromu i wanadu do stopu AM60 w odniesieniu do stopu znormalizowanego, wpłynęło na zwiększenie dynamiki procesów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  po maksimum jej efektów cieplnych ZA. Prawdopodobnie związane jest z nakładaniem się efektów cieplnych krystalizacji

faz – rozrostu dotychczas nierozpuszczonych całkowicie w stopie faz chromowych  $Al_xCr_y$  lub wanadowych  $Al_xV_y$ . Występowanie tych faz powoduje podwyższenie temperatury początku krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  ( $t_A$ ). Wzrost tych faz następuje w przedziale czasowym pomiędzy punktami A–D i wpływa na podwyższenie dynamiki procesów cieplnych krystalizacji ZD oraz nieznaczne obniżenie ich temperatury. Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al oraz przed front krystalizacji zostają zepchnięte dyfuzyjnie rozpuszczone chrom oraz wanad, które w okolicach punktu D powodują krystalizację złożonej nierównowagowej międzymetalicznej fazy  $(M)_{17}Al_{12}$ , gdzie  $M = \{MgMnVCr \dots\}$  wzbogaconej we wprowadzone dodatki. Krystalizacja tej fazy odbywa się w nieco obniżonej temperaturze  $t_D$ . Wzrost tej fazy następuje w stosunkowo długim czasie (punkty D–E) i z nieznaczną podwyższoną dynamiką procesów cieplnych krystalizacji, co jest prawdopodobnie przyczyną braku dodatkowego efektu cieplnego na charakterystyce  $dt/dt$ . Krystalizacja złożonej nierównowagowej międzymetalicznej fazy  $(M)_{17}Al_{12}$  prawdopodobnie prowadzi do zubożenia ciekłego stopu w aluminium. Konsekwencją tego jest podwyższona dynamika procesów cieplnych ZE inicjująca początek krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ , podwyższenie dynamiki jej wzrostu ZF oraz temperatury  $t_F$ , a po osiągnięciu maksimum podwyższenie dynamiki procesów cieplnych końca krystalizacji ZH. Koniec krystalizacji następuje w punkcie H i odbywa się również w podwyższonej temperaturze  $t_H$ . Wprowadzenie 0,1% Cr oraz 0,1% V do stopu AM60 w odniesieniu do znormalizowanego stopu AM60 wpłynęło również na skrócenie czasu krzepnięcia stopu w objętości próbника ATD10C–PŁ SK<sub>Pk-H</sub>.

Na rysunku 39 (a, b) przedstawiono mikrostrukturę stopu AM60 z dodatkiem stopowym 0,1% Cr oraz 0,1% V krzepnącego w formie ceramicznej. Mikrostruktura stopu AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V złożona jest z fazy  $\alpha_{Mg}$  oraz rozdrobnionej fazy eutektycznej  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$  w porównaniu do stopu wyjściowego AM60. W mikrostrukturze badanego stopu zidentyfikowano wydzielienia pochodzące od wprowadzonych dodatków. Na rysunku 40 przedstawiono zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V z zaznaczonymi obszarami (1–5) punktowej analizy składu chemicznego.



Rys. 39. Mikrostruktura stopu AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [108]

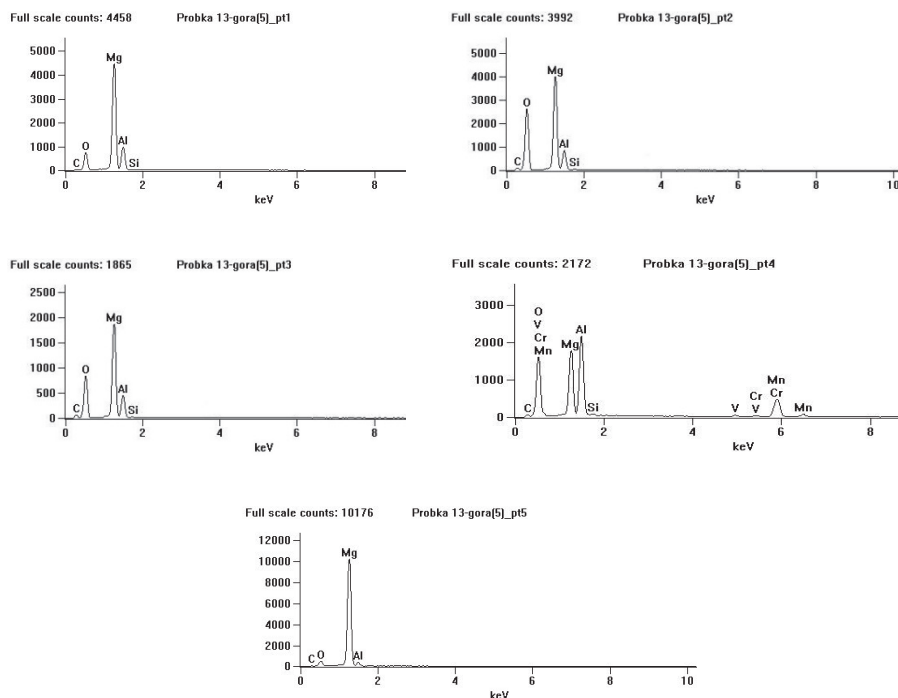


Rys. 40. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr + 0,1% V krzepnącego w formie ceramicznej [108]

Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-5 mikrostruktury stopu AM60 z dodatkiem wanadu oraz chromu przedstawiono na rysunku 41, a w tablicy 18 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego w badanych punktach stopu.

Powierzchnia badanej próbki stopu, podobnie jak w poprzednich, stosunkowo szybko ulega utlenianiu, stąd też w punktach 1-5 analizy zidentyfikowano tlen. Stężenie masowe Al w fazie  $\alpha_{Mg}$  wynosi około 8% (rys. 40, rys. 41, tab. 18: punkt 5). Faza eutektyczna magnezowo-aluminiowa posiada udział atomów magnezu zbliżony do fazy  $Mg_{17}Al_{12}$  (rys. 40, rys. 41, tab. 18: punkty 1-3). W mikrostrukturze stopu zidentyfikowano wydzielienia nierównowagowej międzymetalicznej fazy pochodzącej od wprowadzonego dodatku wanadu oraz chromu typu najprawdopodobniej  $(M)_{17}Al_{12}$ , gdzie  $M = \{Mg, Mn, V, Cr, Si\}$ , którą przedstawiono na rysunku 39b. Zaobserwowano i przeanalizowano ją za pomocą mikroskopii

skaningowej z analizą EDx jako fazę typu  $Mg_{17}Al_{12}$  ( $Mg_{9,51}Mn_{5,78}V_{1,10}Cr_{0,80}Si_{0,80}Al_{12,00}$ ) (rys. 40, rys. 41, tab. 18: punkt 5).



Rys. 41. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-4 mikrostruktury stopu AM60 + 0,1% Cr oraz 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ

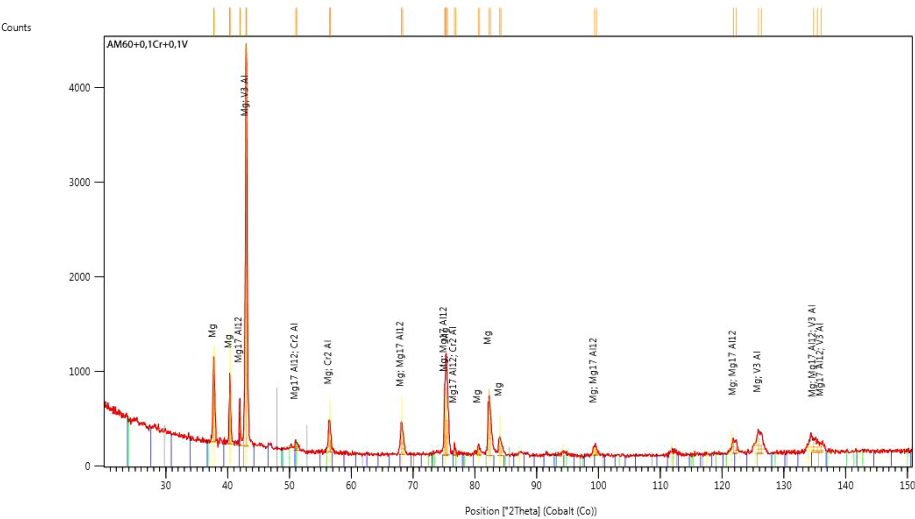
Tabela 18. Wyniki analizy składu chemicznego w stopie AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V [108]

Punkt analizy	Pierwiastek	Stężenie pierwiastków w stopie, %		Faza lub układ faz
		Masowe	Atomowe	
1	Mg	64,7	67,1	typ $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ (wydzielenia masowe $(MgSi)_{17}Al_{12}$ )
	Al	34,9	32,6	
	Si	0,4	0,4	
2	Mg	66,0	68,3	typ $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ (wydzielenia masowe $(MgSi)_{17}Al_{12}$ )
	Al	31,8	29,7	
	Si	2,2	2,0	
3	Mg	63,8	66,2	typ $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ (wydzielenia masowe $(MgSi)_{17}Al_{12}$ )
	Al	34,7	32,5	
	Si	1,5	1,3	

Tabela 18 (cd.)

4	Mg	25,6	34,0	typ $\gamma((M)_{17}Al_{12})$ $Mg_{9,51}Mn_{5,78}V_{1,10}Cr_{0,80}Si_{0,80}$ $Al_{12,00}$
	Al	35,8	42,9	
	Si	0,7	0,8	
	V	1,7	1,1	
	Cr	1,2	0,8	
	Mn	35,1	20,7	
5	Mg	91,1	91,9	$\alpha_{Mg}$
	Al	8,9	8,1	

Na rysunku 43 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski stopu AM60 zawierającego 0,1% Cr + 0,1% V.



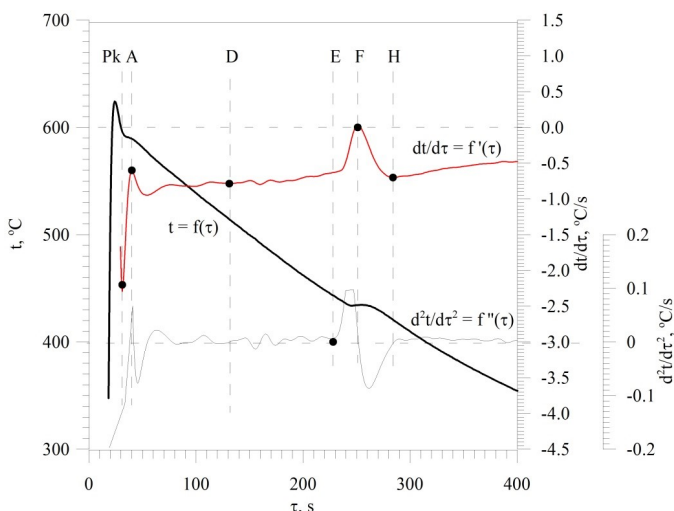
Rys. 42. Dyfraktogram rentgenowski stopu AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V

Badania rentgenowskie potwierdziły występowanie w mikrostrukturze badanego stopu występowanie pierwotnej fazy  $\alpha_{Mg}$ , faz  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$  oraz faz pochodzących od wprowadzonego chromu  $AlCr_2$  oraz faz pochodzących od wprowadzonego wanadu  $AlV_3$ . Analiza RTG nie pozwoliła na identyfikację złożonej fazy typu  $(M)_{17}Al_{12}$  zidentyfikowanej w trakcie analizy EDx, ponieważ fazy tego typu nie występują w bazie danych. Nie można wykluczyć obecności innych faz pochodzących od wprowadzonych dodatków stopowych, np.:  $Al_4Cr$ ,  $\alpha Al_9Cr_4$ ,  $\beta Al_9Cr_4$ ,  $\alpha Al_8Cr_5$  oraz  $Al_{23}V_4$ ,  $Al_8V_5$ .

### 7.7.3.3. Wpływ dodatków chromu lub/i wanadu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AZ91

#### 7.7.3.3.1. Wpływ dodatku chromu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AZ91

Na rysunku 43 przedstawiono reprezentatywne charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$  oraz  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AZ91 z dodatkiem chromu w ilości 0,1% stygnącego w próbniku ceramicznym ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.



Rys. 43. Charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia

W tabeli 19 przedstawiono punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.

Tabela 19. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w powietrzu otoczenia

Punkt	$\tau$ , s	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s	$Z \approx d^2t/d\tau^2$ , $10^{-3}$ , °C/s <sup>2</sup>	Krystalizująca faza międzymetaliczna
Pk	31,2	595	-2,29	615,00	$\alpha_{Mg}$
A	40,0	589	-0,60	-86,06	
D	131,2	514	-0,78	-0,17	
E	228,0	443	-0,63	2,82	$\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$
F	251,2	434	0,03	67,81	
H	284,0	420	-0,70	-30,09	koniec krystalizacji

Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus zarodkują i wzrastają ziarna fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w rzeczywistej temperaturze likwidus  $t_A = 589^\circ\text{C}$ . Intensywność zmiany szybkości stygnięcia w początkowym etapie krystalizacji ziarn fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  wynosi  $ZP_k = 615 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ . Po osiągnięciu w punkcie A maksimum efektów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  intensywność zmiany szybkości stygnięcia zmniejsza się do  $ZA = -86,06 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ . Nie cała objętość ciekłego stopu krystalizuje jako faza  $\alpha_{\text{Mg}}$ . Czas trwania efektu cieplnego  $P_k\text{--}A\text{--}D$  wynosi  $SK_{P_k\text{--}D} = \tau_D - \tau_{P_k} = 100 \text{ s}$ . Efekt cieplny  $P_k\text{--}A\text{--}D$  obejmuje etap intensywnego zarodkowania i wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ ; na odcinku pomiędzy punktami D i E kinetyka procesów cieplnych ( $dt/dr$ ) wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  silniej maleje. Dynamika procesów cieplnych w otoczeniu punktu D wynosi  $ZD = -0,17 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ . Pomiedzy punktami charakterystycznymi D–E dynamika procesów cieplnych wynosi  $ZE = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ . Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al, co w konsekwencji prowadzi do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Po przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej równowagowej temperatury przemiany eutektycznej w rzeczywistej temperaturze przemiany  $t_F = 434^\circ\text{C}$  zarodkuje i wzrasta eutektyka  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Dynamika procesów cieplnych krystalizacji eutektyki wynosi odpowiednio: przed maksimum efektów cieplnych krystalizacji  $ZF = 123,5 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ , po maksimum  $ZH = -30,09 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ . Stop AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr zakrzepł w objętości próbnika ATD10C–PŁ w czasie  $SK_{P_k\text{--}H} = \tau_H - \tau_{P_k} = 252,8 \text{ s}$ , z czego krystalizacja fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  trwała  $SK_{P_k\text{--}E} = \tau_E - \tau_{P_k} = 196,8 \text{ s}$ , a krystalizacja eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$   $SK_{E\text{--}H} = \tau_H - \tau_E = 56 \text{ s}$ .

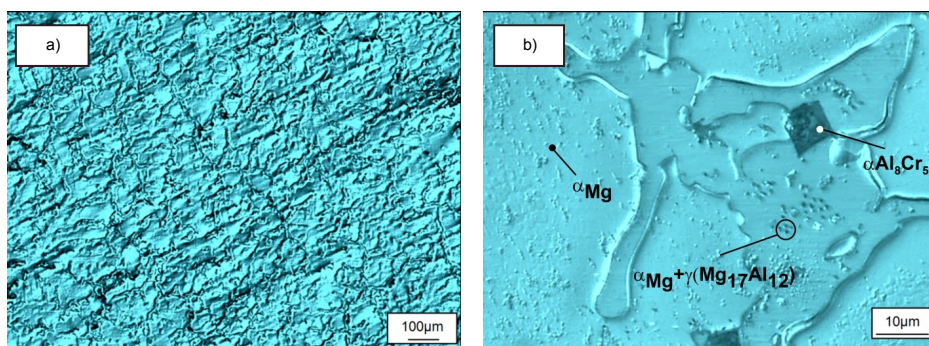
Wprowadzenie do stopu AZ91 dodatku 0,1% Cr spowodowało: podwyższenie charakterystycznej temperatury krystalizacji eutektyk  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  ( $t_F$ ), zwiększenie dynamiki ZA procesów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  po maksimum efektów cieplnych (pkt A) oraz ZE przed efektem cieplnym krystalizacji eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Analogicznie jak w przypadku stopu AM60 z dodatkiem chromu nie zidentyfikowano dodatkowego efektu cieplnego od krystalizacji faz pochodzących od chromu.

W celu wprowadzenia do stopu AZ91 dodatku Cr wykorzystano, analogicznie jak w trakcie badań ze stopem AM60, zaprawę AlCr15. Do ciekłego stopu AZ91 wprowadzono odpowiednią ilość zaprawy umożliwiającą wprowadzenie Cr na poziomie 0,1%. Następnie stop przegrzano do temperatury  $800^\circ\text{C}$  i izotermicznie wytrzymano przez 20 min. Wprowadzona zaprawa jest w postaci stałej, jako



mieszanina faz  $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$  ( $\text{Al}_7\text{Cr}$ ) i  $\text{AlCr}_2$ . Podobnie jak w przypadku stopu AM60 po zalaniu formy i przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  nadmiar nierozpuszczonego w niej chromu i aluminium spychany jest przed jej front krystalizacji. Następuje wzbogacenie pozostałej części cieczy przede wszystkim w Cr i w mniejszym stopniu w Al, co sprzyja tworzeniu się faz międzymetalicznych aluminiowo-chromowych o zwiększonym udziale Cr niż ma to miejsce w zaprawie  $\text{AlCr}_{15}$ .

Na rysunku 44 (a, b) przedstawiono mikrostrukturę stopu AZ91 z dodatkami chromu stygnącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia. Mikrostruktura stopu złożona jest z faz:  $\alpha_{\text{Mg}}$  + eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}}$  +  $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  oraz fazy powstałej od wprowadzonego dodatku chromu  $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$  zidentyfikowanej na podstawie analizy EDx.



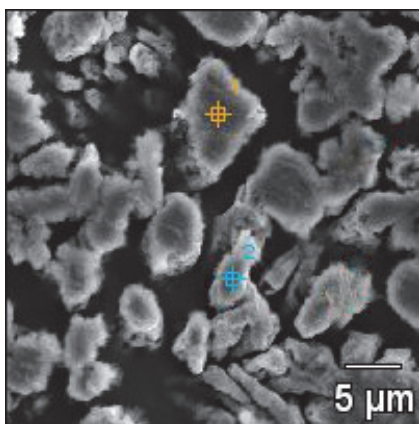
Rys. 44. Mikrostruktura stopu AZ91 z dodatkami chromu krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD w temperaturze otoczenia: a) powiększenie  $\times 100$ , b) powiększenie  $\times 1000$

Na rysunku 45 przedstawiono zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 + 0,1% Cr z zaznaczonymi obszarami (1-2) punktowej analizy składu chemicznego. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-2 mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem chromu przedstawiono na rysunku 46, a w tablicy 20 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego w badanych punktach stopu AZ91 + 0,1% Cr.

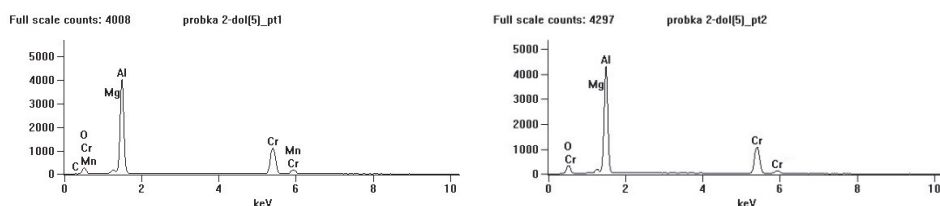
Powierzchnia badanej próbki stopu stosunkowo szybko ulega utlenianiu, stąd też w punktach 1-2 analizy zidentyfikowano tlen. W mikrostrukturze badanego stopu zidentyfikowano wydzielania międzymetalicznej nierównowagowej fazy pochodzącej od wprowadzonego dodatku chromu najprawdopodobniej typu



$\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$  ( $\text{Al}_8\text{Cr}_{4,8}\text{Mg}_{0,18}\text{Mn}_{0,03}$ ) (rys. 45, rys. 46, tab. 20: punkt 1) oraz najprawdopodobniej typu  $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$  ( $\text{Al}_8\text{Cr}_{4,36}\text{Mg}_{0,38}$ ) (rys. 45, rys. 46, tab. 20: punkt 2).



Rys. 45. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr krzepnącego w formie ceramicznej

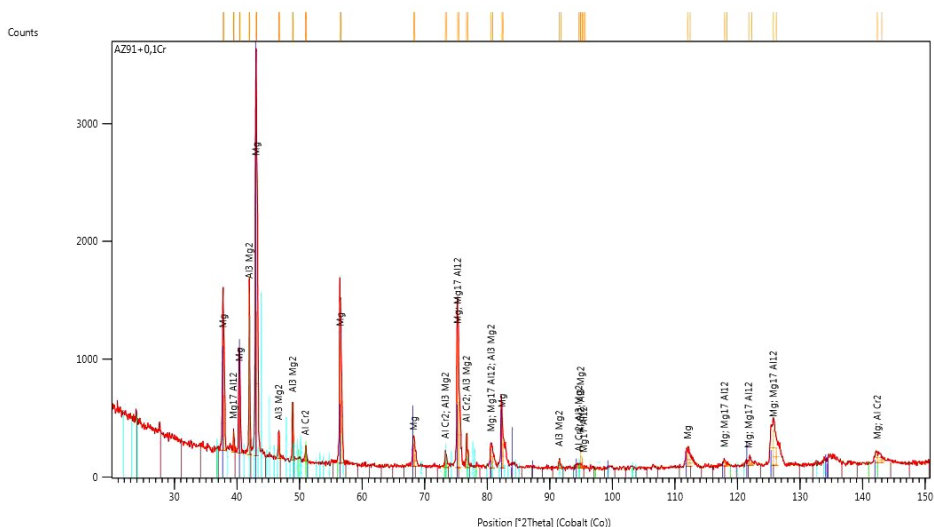


Rys. 46. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-2 mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ

Tabela 20. Wyniki analizy składu chemicznego w stopie AZ91 + 0,1% Cr

Punkt analizy	Pierwiastek	Stężenie pierwiastków w stopie, %		Faza lub układ faz
		Masowe	Atomowe	
1	Mg	0,8	1,4	typ $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ $\text{Al}_8\text{Cr}_{4,8}\text{Mg}_{0,18}\text{Mn}_{0,03}$
	Al	45,7	61,4	
	Cr	53,1	37,0	
	Mn	0,4	0,2	
2	Mg	2,9	3,0	typ $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ $\text{Al}_8\text{Cr}_{4,36}\text{Mg}_{0,38}$
	Al	47,4	62,8	
	Cr	49,7	34,2	

Na rysunku 47 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski stopu AZ91 zawierającego 0,1% Cr.



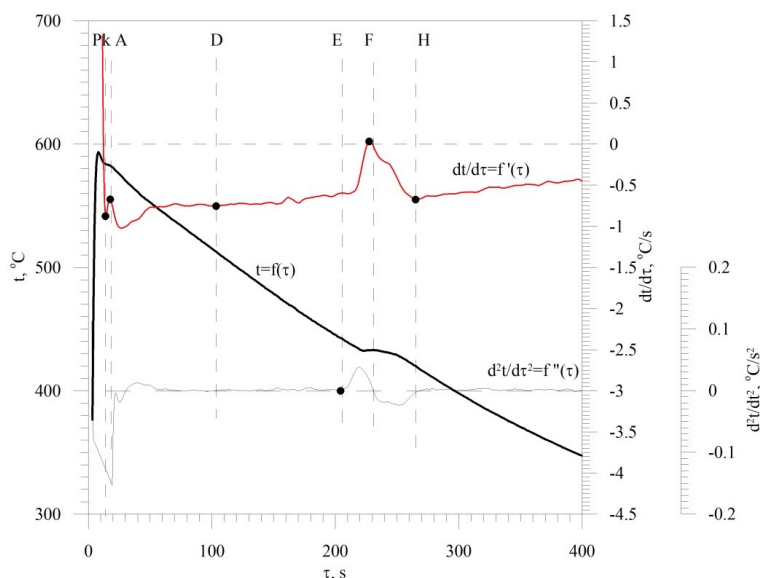
Rys. 47. Dyfraktogram rentgenowski stopu AZ91 + 0,1% Cr

Badania rentgenowskie jednoznacznie potwierdziły występowanie w mikrostrukturze badanego stopu pierwotnej fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ , fazy  $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ , fazy  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  oraz faz pochodzących od wprowadzonego w zaprawie chromu  $\text{AlCr}_2$ . Badania rentgenowskie nie wykazały występowania w badanym obszarze faz typu  $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ , których obecność zidentyfikowano w trakcie analizy EDx. Nie można wykluczyć obecności innych faz pochodzących od wprowadzonych dodatków stopowych, np.:  $\text{Al}_4\text{Cr}$ ,  $\alpha\text{Al}_9\text{Cr}_4$ ,  $\beta\text{Al}_9\text{Cr}_4$ .

#### 7.7.3.3.2. Wpływ dodatku wanadu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AZ91

Na rysunku 48 przedstawiono reprezentatywne charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$  oraz  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AZ91 z dodatkiem wanadu w ilości 0,1% stygnącego w próbniku ceramicznym ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.

W tabeli 21 przedstawiono punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.



Rys. 48. Charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w temperaturze otoczenia

Tabela 21. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w powietrzu otoczenia

Punkt	$\tau$ , s	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s	$Z \approx d^2t/d\tau^2 \cdot 10^{-3}$ , °C/s <sup>2</sup>	Krystalizująca faza międzymetaliczna
Pk	13,8	583	-0,87	217,19	$\alpha_{\text{Mg}}$
A	17,8	582	-0,67	-103,09	
D	103,4	512	-0,75	-0,64	
E	204,2	442	-0,59	0,70	$\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$
F	227,4	432	0,03	137,46	
H	265,0	420	-0,67	-26,51	koniec krystalizacji

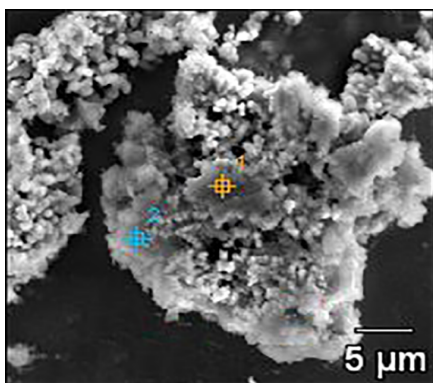
Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus zarodkują i wzrastają ziarna fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w rzeczywistej temperaturze likwidus  $t_A = 582^\circ\text{C}$ . Intensywność zmiany szybkości stygnięcia w początkowym etapie krystalizacji ziarn fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  wynosi  $Z_{\text{Pk}} = 217,19 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/s}^2$ . Po osiągnięciu w punkcie A maksimum efektów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  intensywność zmiany szybkości stygnięcia zwiększa się do  $Z_A = -103,09 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C/s}^2$ . Nie cała objętość ciekłego stopu krystalizuje jako faza  $\alpha_{\text{Mg}}$ . Na krzywej derywacyjnej podczas krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w stopie AZ91 + 0,1% V występuje efekt cieplny Pk–A–D. Czas trwania

tego efektu wynosi  $SK_{Pk-D} = \tau_D - \tau_{Pk} = 89,6$  s. Efekt cieplny Pk–A–D obejmuje etap intensywnego zarodkowania i wzrostu fazy  $\alpha_{Mg}$ ; na odcinku pomiędzy punktami D i E kinetyka procesów cieplnych ( $dt/d\tau$ ) wzrostu fazy  $\alpha_{Mg}$  maleje. Dynamika procesów cieplnych w otoczeniu punktu D zmienia się odpowiednio  $ZD = -0,64 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ , a  $ZE = 0,70 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ . Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al, co w konsekwencji prowadzi do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Po przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej równowagowej temperatury przemiany eutektycznej w rzeczywistej temperaturze przemiany  $t_F = 432^\circ\text{C}$  zarodkuje i wzrasta eutektyka  $\alpha_{Mg} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Proces krystalizacji eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  przebiega ze znaczną dynamiką procesów cieplnych krystalizacji zarówno przed maksimum ( $ZF = 137,46 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ ), jak i po maksimum ( $ZH = -26,51 \cdot 10^{-3} \text{C/s}^2$ ) tych efektów (punkt F). Stop AZ91 + 0,1% V zakrzepł w objętości próbника ATD10C–PŁ w czasie  $SK_{Pk-H} = \tau_H - \tau_{Pk} = 251,2$  s, z czego krystalizacja fazy  $\alpha_{Mg}$  trwała  $SK_{Pk-E} = \tau_E - \tau_{Pk} = 190,4$  s, a krystalizacja eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$   $SK_{E-H} = \tau_H - \tau_E = 60,8$  s.

Analogenicznie jak w trakcie realizacji badań ze stopem AM60 w celu wprowadzenia do stopu AZ91 dodatku V wykorzystano zaprawę ALV10. Do ciekłego stopu AZ91 wprowadzono odpowiednią ilość zaprawy umożliwiającą wprowadzenie V na poziomie 0,1%. Następnie stop przegrzano do temperatury  $800^\circ\text{C}$  i izotermicznie wytrzymano przez 20 min. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi w rozdziale 7.7.2 wprowadzona zaprawa jest w postaci stałej, jako mieszanina faz  $\text{Al}_3\text{V}$ . W trakcie izotermicznego wytrzymania w wyniku dyfuzyjnego rozpuszczania wprowadzona zaprawa uległa, co najmniej, częściowemu rozpuszczeniu. Podobnie jak w przypadku dodatku chromu w ciekłym stopie mogą unosić się nierozpuszczone konglomeraty V lub/i  $\text{Al}_x\text{V}_y$ . W wyniku intensywnego mechanicznego mieszania ciekłego stopu są one równomiernie w nim rozprowadzone. Po zalaniu formy i przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  nadmiar nierozpuszczonego w niej wanadu i aluminium spychany jest przed jej front krystalizacji. Wzbogacenie pozostałej części cieczy przede wszystkim w V i w mniejszym stopniu w Al sprzyja tworzeniu się faz międzymetalicznych aluminiumo-wanadowych  $\text{Al}_8\text{V}_5$ , a także wpływa na tworzenie się w mikrostrukturze nieznannej międzymetalicznej nierównowagowej fazy pochodzącej od wprowadzonego dodatku wanadu.

Wprowadzenie do stopu AZ91 0,1% V wpłynęło na: skrócenie czasu krzepnięcia stopu w objętości próbника ATD10C–PŁ SK<sub>pk-H</sub>, zwiększenie dynamiki procesów cieplnych końcowego etapu krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  (odcinek A–D) ZD w porównaniu do stopu AZ91. Nie zidentyfikowano dodatkowego efektu cieplnego od krystalizacji faz pochodzących od wprowadzonych dodatków. Mikrostruktura stopu AZ91 + 0,1% V złożona jest, podobnie jak w stopie AM60 z dodatkiem wanadu, z fazy  $\alpha_{Mg}$  oraz widocznie rozdrobnionej fazy eutektycznej  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$  w odniesieniu do stopu wyjściowego. W mikrostrukturze badanego stopu zidentyfikowano fazy pochodzące od wprowadzonego wanadu. Na rysunku 49 przedstawiono zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 + 0,1% V z zaznaczonymi obszarami (1-2) punktowej analizy składu chemicznego, w których przeanalizowano fazy powstałe od wprowadzonego wanadu. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-2 mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem wanadu przedstawiono na rysunku 50, a w tablicy 22 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego w badanych punktach stopu AZ91 + 0,1%V.

Powierzchnia badanej próbki stopu stosunkowo szybko ulega utlenianiu, stąd też w punktach 1-2 analizy zidentyfikowano tlen. W mikrostrukturze stopu zidentyfikowano wydzielienia międzymetalicznej nierównowagowej fazy pochodzącej od wprowadzonego dodatku wanadu najprawdopodobniej typu  $Al_8V_5$  ( $Al_8V_{3,8}Mg_{1,03}Mn_{0,83}Si_{0,12}$ ) (rys. 49, rys. 50, tab. 22: punkt 1) oraz zidentyfikowano nowe nieznane międzymetaliczne fazy nierównowagowe o proporcjach udziału atomowego  $MM\_V$ , gdzie  $MM\_V = \{Mg, Al, V, Mn, \dots\}$  ( $Mg_{10,26}Al_{8,77}V_{6,46}Mn_{2,09}Si_{1,0}$ ) (rys. 49, rys. 50, tab. 22: punkt 2).



Rys. 49. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% V krzepnącego w formie ceramicznej

100

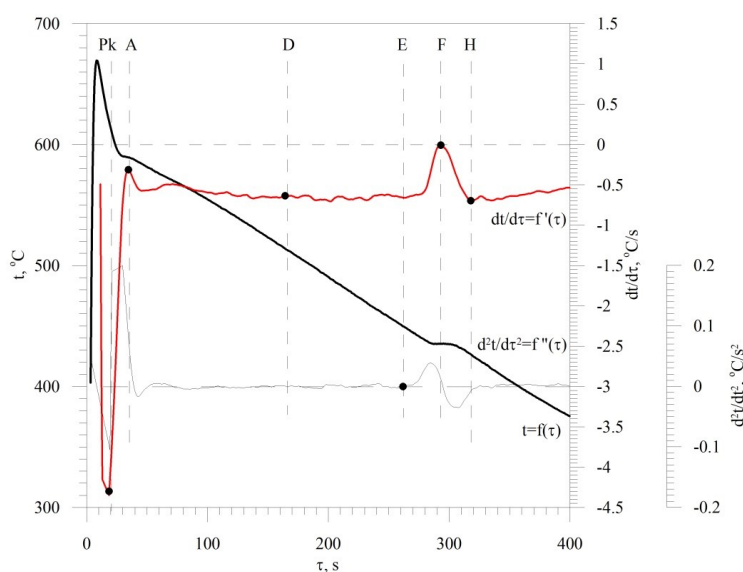
--	--	--	--	--

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

Badania rentgenowskie jednoznacznie potwierdziły występowanie w mikrostrukturze badanego stopu występowanie pierwotnej fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ , faz  $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  oraz faz pochodzących od wprowadzonego w zaprawie wanadu  $\text{Al}_3\text{V}$  oraz faz  $\text{Al}_{0,25}\text{V}_{0,75}$ . Badania rentgenowskie nie wykazały występowania w badanym obszarze nowo powstałych nieznanymi faz nierównowagowych o proporcjach udziału atomowego  $\text{Mg}_{10,26}\text{Al}_{8,77}\text{V}_{6,46}\text{Mn}_{2,09}\text{Si}_{1,0}$  identyfikowanych przez EDX. Nie można wykluczyć obecności innych faz pochodzących od wprowadzonych dodatków stopowych, np.:  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$ ,  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$ ,  $\text{Al}_{23}\text{V}_4$ ,  $\text{Al}_8\text{V}_5$ .

#### 7.7.3.3.3. Wpływ dodatku chromu i wanadu na charakterystyczne krzywe ATD oraz mikrostrukturę nowo opracowanego stopu na bazie stopu AZ91

Na rysunku 52 przedstawiono reprezentatywne charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$  oraz  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AZ91 z dodatkiem chromu i wanadu w ilości po 0,1% stygnącego w próbniku ceramicznym ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.



Rys. 52. Charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$  dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1 Cr i 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia

W tabeli 23 przedstawiono punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr oraz 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.

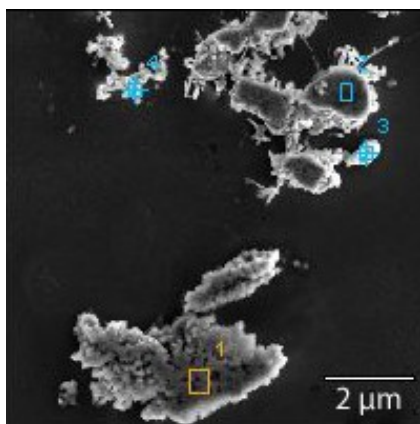
Tabela 23. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr oraz 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w powietrzu otoczenia

Punkt	$\tau$ , s	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s	$Z \approx d^2t/d\tau^2$ , $10^{-3} \text{°C/s}^2$	Krystalizująca faza międzymetaliczna
Pk	18,6	619	-4,34	156,70	$\alpha_{\text{Mg}}$
A	34,6	589	-0,31	-61,40	
D	164,2	514	-0,63	-1,34	
E	261,8	449	-0,66	2,45	$\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$
F	293,0	435	-0,01	109,97	
H	317,8	426	-0,69	-36,86	koniec krystalizacji

Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus zarodkują i wzrastają ziarna fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w rzeczywistej temperaturze likwidus  $t_A = 589^\circ\text{C}$ . Intensywność zmiany szybkości stygnięcia w początkowym etapie krystalizacji ziarn fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  wynosi  $Z_{\text{Pk}} = 156,70 \cdot 10^{-3} \text{°C/s}^2$ . Po osiągnięciu w punkcie A maksimum efektów cieplnych krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  intensywność zmiany szybkości stygnięcia zwiększa się do  $Z_A = -61,40 \cdot 10^{-3} \text{°C/s}^2$ . Nie cała objętość ciekłego stopu krystalizuje jako faza  $\alpha_{\text{Mg}}$ . Na krzywej derywacyjnej podczas krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w stopie AZ91 + 0,1% Cr + 0,1% V występuje efekt cieplny Pk–A–D. Czas trwania tego efektu wynosi  $SK_{\text{Pk-D}} = \tau_D - \tau_{\text{Pk}} = 145,6$  s. Efekt cieplny Pk–A–D obejmuje etap intensywnego zarodkowania i wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ , na odcinku pomiędzy punktami D i E kinetyka procesów cieplnych ( $dt/d\tau$ ) wzrostu fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  maleje. Dynamika procesów cieplnych w otoczeniu punktu D zmienia się odpowiednio  $Z_D = -1,34 \cdot 10^{-3} \text{°C/s}^2$ , a  $Z_E = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{°C/s}^2$ . Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al, co w konsekwencji prowadzi do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Po przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej równowagowej temperatury przemiany eutektycznej w rzeczywistej temperaturze przemiany  $t_F = 435^\circ\text{C}$  zarodkuje i wzrasta eutektyka  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Proces krystalizacji eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  przebiega ze znaczną dynamiką procesów cieplnych krystalizacji zarówno przed maksimum ( $Z_F = 109,97 \cdot 10^{-3} \text{°C/s}^2$ ), jak i po maksimum ( $Z_H = -36,86 \cdot 10^{-3} \text{°C/s}^2$ ) tych efektów (punkt F). Stop AZ91 + 0,1% Cr + 0,1% V zakrzepł w objętości próbника ATD10C-PŁ w czasie  $SK_{\text{Pk-H}} = \tau_H - \tau_{\text{Pk}} = 299,2$  s, z czego krystalizacja fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  trwała  $SK_{\text{Pk-E}} = \tau_E - \tau_{\text{Pk}} = 243,2$  s, a krystalizacja eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$   $SK_{\text{E-H}} = \tau_H - \tau_E = 56$  s.

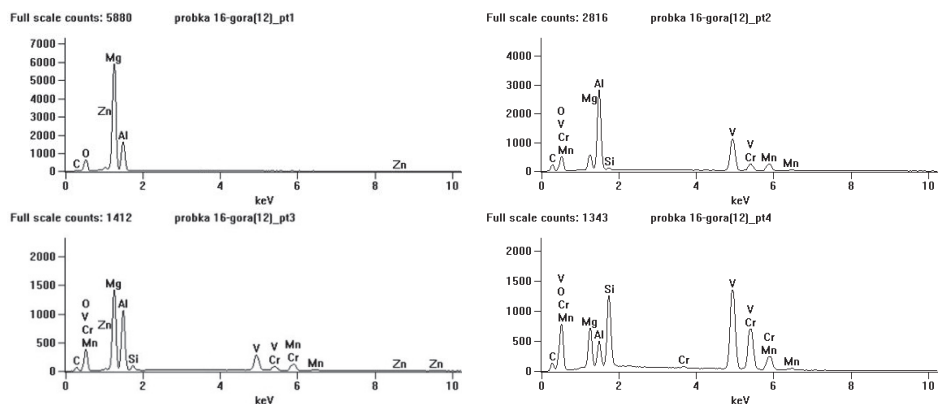


Wprowadzenie 0,1% Cr oraz 0,1% V do stopu AZ91 w porównaniu do stopu AZ91 bez dodatków wpłynęło na: wydłużenie czasu krzepnięcia stopu w objętości próbника ATD10C–PŁ SK<sub>PK-H</sub>, zmniejszenie dynamiki procesów cieplnych końcowego etapu krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  (odcinek A–D) ZD. Nie zidentyfikowano dodatkowego efektu cieplnego od krystalizacji faz pochodzących od wprowadzonych dodatków. Mikrostruktura stopu AZ91 + 0,1% Cr + 0,1% V złożona jest, podobnie jak w stopie AM60 z dodatkiem chromu i wanadu, z widocznie rozdrobnioną fazą pierwotnej  $\alpha_{\text{Mg}}$  oraz eutektycznej  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  w stosunku do stopu wyjściowego. W mikrostrukturze badanego stopu zidentyfikowano fazy pochodzące od wprowadzonych dodatków. Na rysunku 53 przedstawiono zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 + 0,1% Cr + 0,1% V z zaznaczonymi obszarami (1-4) punktowej analizy składu chemicznego, w których przeanalizowano fazy powstałe od wprowadzonych dodatków. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-4 mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem chromu i wanadu przedstawiono na rysunku 54, a w tabeli 24 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego w badanych punktach stopu AZ91 + 0,1% Cr + 0,1% V.



Rys. 53. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr oraz 0,1% V krzepnącego w formie ceramicznej

W mikrostrukturze badanego stopu zidentyfikowano wydzielienia międzymetalicznej nierównowagowej fazy typu  $\gamma(\text{Mg-Al-Zn})$  ( $\text{Mg}_{42,6}\text{Al}_{23,0}\text{Zn}_{1,0}$ ) (rys. 53, rys. 54, tab. 24: punkt 1). Zidentyfikowano nowe nieznane nierównowagowe międzymetaliczne fazy MM\_CrV pochodzące od wprowadzonych dodatków chromu oraz wanadu o proporcjach udziału atomowego  $\text{Al}_{50,89}\text{V}_{33,67}\text{Mg}_{12,11}\text{Mn}_{11,33}\text{Cr}_{2,11}\text{Si}_{1,0}$  (rys. 53, rys. 54, tab. 24: punkt 2), fazę  $\text{Mg}_{31,15}\text{Al}_{26,15}\text{V}_{8,88}\text{Mn}_{5,92}\text{Cr}_{2,0}\text{Si}_{1,85}\text{Zn}_{1,0}$  (rys. 53, rys. 54, tab. 24: punkt 3) oraz  $\text{V}_{4,99}\text{Si}_{2,54}\text{Mg}_{2,18}\text{Cr}_{2,14}\text{Mn}_{1,06}\text{Al}_{1,0}$  (rys. 53, rys. 54, tab. 24: punkt 4).

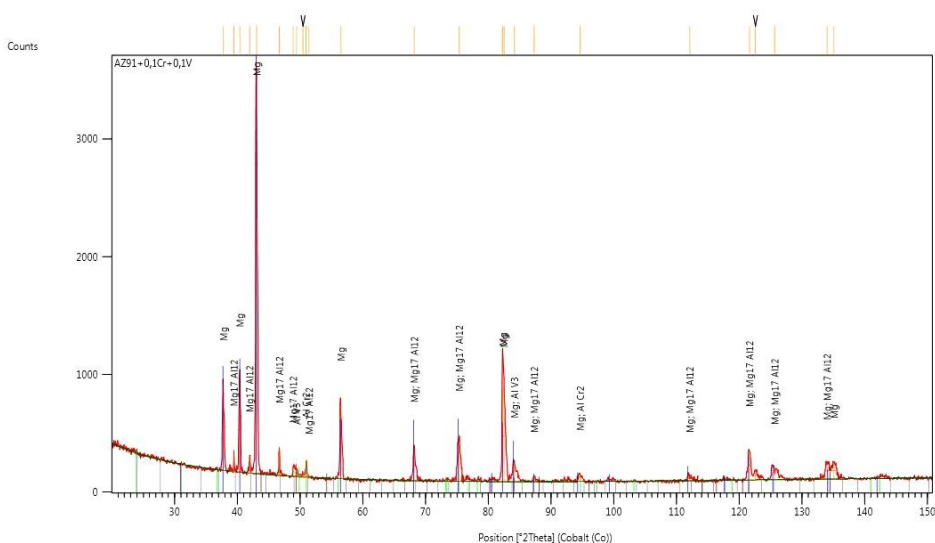


Rys. 54. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1–4 mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr i 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C–PL

Tabela 24. Wyniki analizy składu chemicznego w stopie AZ91 + 0,1% Cr + 0,1% V

Punkt analizy	Pierwiastek	Stężenie pierwiastków w stopie, %		Faza lub układ faz
		Masowe	Atomowe	
1	Mg	60,1	63,9	typ $\gamma$ (Mg–Al–Zn) $\text{Mg}_{42,6}\text{Al}_{23,0}\text{Zn}_{1,0}$
	Al	36,0	34,5	
	Zn	3,7	1,5	
2	Mg	7,1	10,9	nowa nieznana faza nierównowagowa MM_CrV o proporcjach udziału atomowego $\text{Al}_{50,89}\text{V}_{33,67}\text{Mg}_{12,11}\text{Mn}_{11,33}\text{Cr}_{2,11}\text{Si}_{1,0}$
	Al	33,1	45,8	
	Si	0,7	0,9	
	V	41,5	30,3	
	Cr	2,6	1,9	
3	Mn	15	10,2	nowa nieznana faza nierównowagowa MM_CrV o proporcjach udziału atomowego $\text{Mg}_{31,15}\text{Al}_{26,15}\text{V}_{8,88}\text{Mn}_{5,92}\text{Cr}_{2,0}\text{Si}_{1,85}\text{Zn}_{1,0}$
	Mg	30,8	40,5	
	Al	28,8	34	
	Si	2,1	2,4	
	V	18,4	11,5	
	Cr	3,9	2,6	
	Mn	13,2	7,7	
4	Zn	2,7	1,3	nowa nieznana faza nierównowagowa MM_CrV o proporcjach udziału atomowego $\text{V}_{4,99}\text{Si}_{2,54}\text{Mg}_{2,18}\text{Cr}_{2,14}\text{Mn}_{1,06}\text{Al}_{1,0}$
	Mg	9,2	15,7	
	Al	4,7	7,2	
	Si	12,4	18,3	
	V	44,2	35,9	
	Cr	19,3	15,4	
	Mn	10,1	7,6	

Na rysunku 55 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski stopu AZ91 zawierającego 0,1% Cr + 0,1% V.



Rys. 55. Dyfraktogram rentgenowski stopu AZ91 + 0,1% Cr + 0,1% V

Badania rentgenowskie potwierdziły występowanie w mikrostrukturze badanego stopu występowanie pierwotnej fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$ , fazy  $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ , faz pochodzących od wprowadzonego chromu  $\text{AlCr}_2$  oraz wanadu  $\text{AlV}_3$ . Analiza RTG nie pozwoliła na identyfikację nieznaną nierównowagowych faz zidentyfikowanych w trakcie analizy EDx w przedstawionych w tabeli 24, ponieważ fazy tego typu nie występują w bazie danych. Nie można wykluczyć obecności innych faz pochodzących od wprowadzonych dodatków stopowych, np.:  $\text{Al}_4\text{Cr}$ ,  $\alpha\text{Al}_9\text{Cr}_4$ ,  $\beta\text{Al}_9\text{Cr}_4$ ,  $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$  oraz  $\text{Al}_{23}\text{V}_4$ ,  $\text{Al}_8\text{V}_5$ .

#### 7.7.4. Analiza wpływu składu chemicznego na rodzaj powstawania faz w badanych stopach

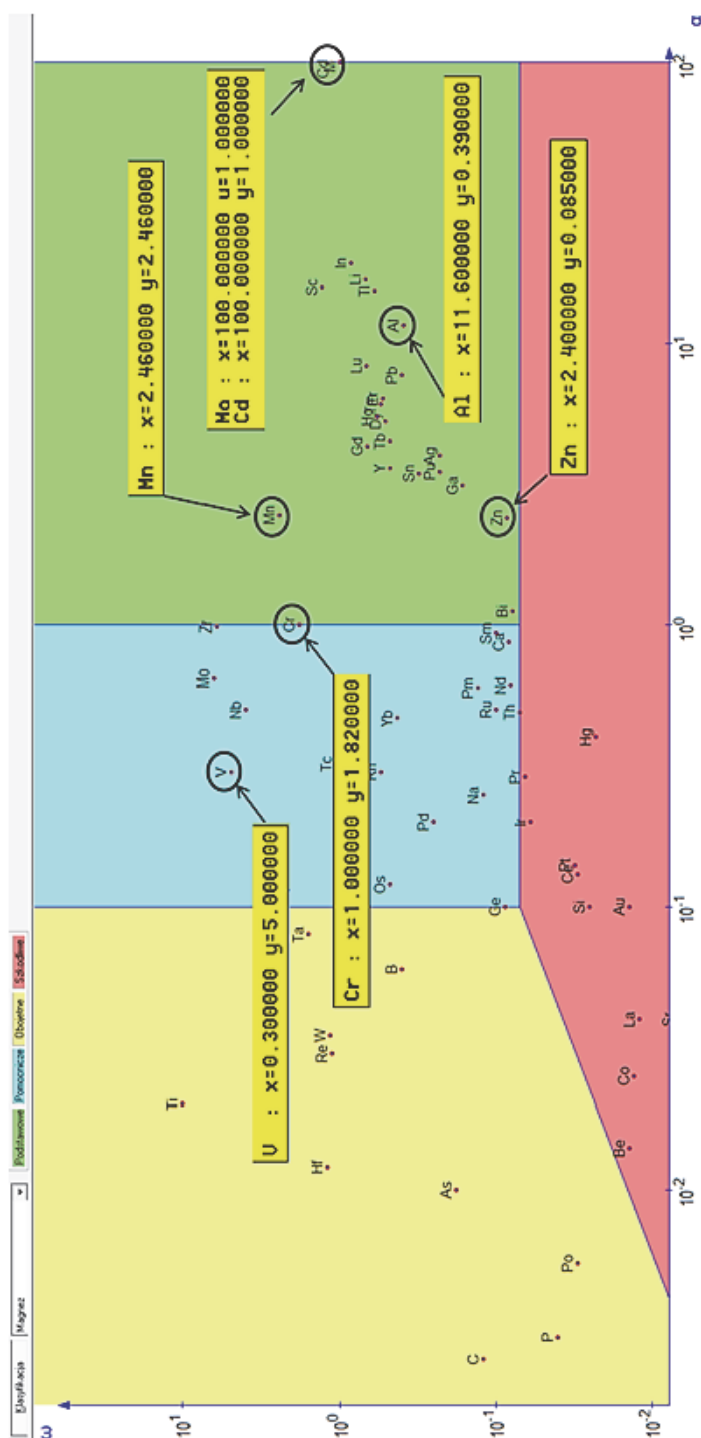
Grupy stopów magnezu sklasyfikowane na podstawie składów chemicznych przedstawiono w rozdziale 2.1. Na podstawie przyjętych stopów AM60 oraz AZ91 do analizy wytypowano następujące pierwiastki: Al, Mn, Zn oraz Cr i V. Klasyfikację rodzaju wpływu analizowanych pierwiastków na własności stopów magnezu przedstawiono na rysunku 56 [42,116,119]. W układzie osi  $x = \alpha$  i  $y = \omega$  opisano odpowiednio:

$\alpha$  – rozpuszczalność domieszki w Mg (% atom.) – kryterium rozpuszczalności,  
 $\omega$  – stosunek granicy rozpuszczalności pierwiastka w fazie stałej do granicy jego rozpuszczalności w fazie ciekłej – kryterium rozdziału.

Z przedstawionych danych na rysunku 56 wynika następująca rola poszczególnych pierwiastków do stopów magnezu:

- Al, Mn, Zn – dodatki podstawowe,
- Cr – dodatek na granicy dodatków podstawowych i pomocniczych,
- V – dodatek pomocniczy.

Aluminium zakwalifikowane jako pierwiastek podstawowy charakteryzuje się stosunkowo dużą rozpuszczalnością w magnezie, która jest na poziomie 11,6% (atom.). W grupie pierwiastków podstawowych znajduje się również mangan, którego rozpuszczalność w magnezie wynosi 2,46% (atom.). Również do tej grupy należy cynk, którego rozpuszczalność w magnezie wynosi 2,4% (atom.). Chrom jako dodatek do stopów magnezu znajdujący się na granicy pomiędzy dodatkami, podstawowymi a pomocniczymi, charakteryzuje się stosunkowo małą w nim rozpuszczalnością. Jest ona na poziomie około 1% (atom.). Dodatek pomocniczy jakim jest wanad rozpuszcza się w magnezie na poziomie około 0,3% (atom.). Wprowadzenie do stopów magnezu dodatków podstawowych (Al, Mn, Zn) oraz chromu lub/i wanadu powoduje tworzenie się faz, w których rozpuszczalność tych pierwiastków ulega znacznym zmianom w porównaniu do ich rozpuszczalności w czystym magnezie. Prowadzi to prawdopodobnie do wydzielania się z ciekłego stopu szeregu faz międzymetalicznych wysycających ciekły stop z tych pierwiastków lub powstania faz stałych z pierwiastków o stosunkowo małej rozpuszczalności w Mg [42, 116, 117, 119].



Rys. 56. Klasyfikacja rodzaju wpływu pierwiastków na właściwości stopów magnezu na podstawie [42, 116, 119]

Zgodnie z regułą Hume-Rothery'ego roztwory stałe ciągle występują w układach jeżeli są spełnione następujące warunki [120, 121]:

- jednakowy typ sieci składników,
- różnica wielkości promieni atomowych  $W_r$  powinny być nie większa niż 15%, powyżej tej wartości tworzy się roztwór graniczny o stężeniu zazwyczaj mniejszym od 1%,
- różnice elektroujemności między metalami powinny być stosunkowo małe (minimum powinowactwa chemicznego do siebie nawzajem),
- bliskie sąsiedztwo składników w układzie okresowym,
- pełna rozpuszczalność występuje, gdy wartościowość substancji rozpuszczanej i rozpuszczalnika są takie same; metale o wyższej wartościowości lepiej rozpuszczają się w metalach o niższej wartościowości.

Z zależności (13) wyliczono współczynnik wielkości promienia atomowego  $W_r$  dla dodatków podstawowych oraz pomocniczych:

$$W_r = \left( \frac{r_s - r_r}{r_r} \right) \cdot 100\% \quad (13)$$

gdzie:  $W_r$  – współczynnik wielkości promienia atomowego, %,

$r_r$  – promień atomowy rozpuszczalnika, Å,

$r_s$  – promień atomowy substancji rozpuszczanej, Å.

Z przedstawionych w tabeli 25 danych wynika, że wprowadzone dodatki podstawowe oraz pomocnicze w ograniczonym stopniu wchodzą do roztworu stałego  $\alpha_{Mg}$ . Nadmiar tych pierwiastków spychany jest przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$ , stwarzając dogodne warunki do tworzenia faz bogatych w te pierwiastki. Alumi-nium, mangan chrom i wanad posiadają różne typy sieci oraz parametry sieciowe w stosunku do stopów magnezu, co może również utrudniać tworzenie z nim faz międzymetalicznych. Pod tym względem najbardziej sprzyjającym pierwiastkiem do tworzenia faz z magnezem jest cynk, który posiada taki sam typ sieci. Natomiast chrom i wanad krystalizują w takim samym typie sieci A2 o podobnych parametrach sieciowych, co może ułatwiać wiązania pomiędzy nimi, ale magnez ma inny typ sieci, co może utrudniać tworzenie z nim faz międzymetalicznych. Ze względu na to, że temperatura topnienia magnezu jest znacznie niższa niż w przypadku manganu, czy też chromu i wanadu, rozpuszczanie wysokotopliwych dodatków w stopach magnezu następuje na drodze rozpuszczania dyfuzyjnego, które umożliwia na wprowadzenie tych pierwiastków do ciekłego stopu magnezu. Zgodnie z regułą Hume-Rothery'ego bardzo istotnym czynnikiem na rozpuszczanie

się jednego metalu w drugim jest współczynnik wielkości promienia atomowego. Biorąc pod uwagę to kryterium, najbardziej podatnym na rozpuszczanie w magnezie jest aluminium oraz mangan. Cynk i wanad posiadają nieco mniejsze promienie, dla których współczynnik  $W_r$  jest większy od 15%, co może wpływać na ich ograniczoną rozpuszczalność w magnezie. Promień atomowy chromu jest wśród tych pierwiastków najmniejszy, w wyniku czego współczynnik wielkości promienia atomowego znacznie przekracza 15%, co najprawdopodobniej wpływa na jego znikomą rozpuszczalność w magnezie oraz może utrudniać tworzenie się faz z magnezem. Z punktu widzenia wartościowości pierwiastków podstawowych oraz pomocniczych wynika, że powinny ulec rozpuszczeniu w magnezie. Podobnie wykazuje kryterium elektroujemności Paulinga, gdzie dodatki podstawowe i pomocnicze posiadają elektroujemność Paulinga na zbliżonym poziomie wynoszącą średnio 1,62, która jest wyższą od elektroujemności magnezu (1,31).

Na podstawie przeprowadzonych w rozdziałach 7.7.3.2 oraz 7.7.3.3 badań wynika, że chrom wprowadzony pojedynczo do stopów magnezu tworzy nierównowagowe fazy międzymetaliczne z aluminium typu  $Al_xCr_y$ . Natomiast wanad wprowadzony pojedynczo do stopów magnezu wpływa na tworzenie się nierównowagowych faz z aluminium  $Al_xV_y$ , jak również faz powstałych w wyniku połączenia z magnezem, tworząc nowe nierównowagowe fazy najprawdopodobniej typu  $(M)_{17}Al_{12}$ . Ponadto wpływa na tworzenie się z magnezem nowych nieznanymi nierównowagowych faz międzymetalicznych  $MM\_V$ . Zaobserwowano, że wprowadzenie równoczesne wanadu i chromu do stopów magnezu wpływa na tworzenie się nowych nieznanymi faz międzymetalicznych z magnezem, w skład których wchodzi zarówno chrom, jak i wanad typu  $(M)_{17}Al_{12}$  oraz nowych nieznanymi nierównowagowych faz międzymetalicznych  $MM\_CrV$ . Przyczyną, że chrom nie ulega rozpuszczeniu w magnezie oraz nie tworzy z nim faz międzymetalicznych jest najprawdopodobniej zbyt duża różnica w wartości promienia atomowego pomiędzy chromem a magnezem oraz występujące różnice w typie sieci. Zbyt duże różnice promieni atomowych zgodnie z regułą Hume–Rothery’ego magnezu i chromu nie sprzyja powstawaniu roztworów stałych ciągłych. Natomiast występujące różnice w typie sieci pomiędzy magnezem i chromem najprawdopodobniej są przyczyną niepowstawania wspólnych faz międzymetalicznych, co wyjaśniałoby nieidentyfikowanie ich w mikrostrukturach badanych stopów. Identyfikowano wyłącznie fazy międzymetaliczne aluminowo-chromowe. Z tego względu, że różnice w promieniach atomowych pomiędzy magnezem a wanadem

są mniejsze, to zgodnie z regułą Hume-Rothery’ego może to sprzyjać rozpuszczaniu się wanadu w magnezie i tworzeniu z nim faz międzymetalicznych, których obecność potwierdziły przeprowadzone badania. Ponadto wprowadzenie wanadu do stopu magnezu, którego typ sieci jest taki sam jak chromu oraz możliwość posiadania wiązań na tym samym poziomie wartościowości (II), najprawdopodobniej wpłynęło na tworzenie się wspólnych faz, w skład których wchodzi zarówno: magnez, wanad i chrom. Występowanie tego typu faz zidentyfikowano w mikrostrukturze badanych stopów.

Tabela 25. Właściwości pierwiastków podstawowych oraz pomocniczych [119, 122]

Symbol związku	Temp. topnienia, °C	Typ sieci	Stała sieciowa	Promień atomowy $r$ , Å	$W_r$ , %	Wartość	Elektroujemność Paulinga
Mg	650	A3	3,21 5,21	1,6	-	II	1,31
Al	660,32	A1	4,05	1,43	10,6	III	1,61
Mn	1244	A1	3,86	1,37	14,3	II,III,IV, VI,VII	1,55
		C	6,32				
		C	8,92				
Zn	419,53	A3	2,67 4,95	1,33	16,9	II	1,65
V	1902	A2	3,03	1,33	16,9	II,III,IV, V	1,63
Cr	1857	A1	3,86	1,25	21,9	II,III,VI	1,66
		A2	2,89				

#### 7.7.5. Model krystalizacji stopów magnezu z dodatkami pierwiastków wysokotopliwych

Na podstawie:

- zarejestrowanych metodą ATD efektów cieplnych krystalizacji stopów magnezu,
- analizy utworzonej podczas krystalizacji mikrostruktury obserwowanej na zglądach metalograficznych odlewów z próbnika ATD10C-PŁ,
- analizy istniejących wykresów równowagi fazowej układów pierwiastków tworzących badane stopy magnezu z dodatkami chromu i wanadu,
- analizy EDx oraz dyfrakcji rentgenowskiej

opracowano model krystalizacji i przemian fazowych w stanie stałym odlewniczych stopów magnezu z dodatkami pierwiastków wysokotopliwych obejmujący:



- rodzaj krystalizujących faz,
- kolejność krystalizacji.

Z analizy aktualnego stanu wiedzy oraz przeprowadzonych badań wynika, że proces tworzenia mikrostruktury stopu magnezu AM60 oraz AZ91 z dodatkami wprowadzanymi pojedynczo lub wspólnie Cr oraz V przebiega zależnie od wprowadzonego dodatku. Istotny wpływ na przebieg krystalizacji wywiera również stężenie aluminium w stopie magnezu, które jest różne dla stopu AM60 oraz AZ91.

Charakterystyczne dla badanych gatunków stopów magnezu modele krystalizacji i przemian fazowych w stanie stałym przedstawiono w tabelach w rozdziale 7.7.3 odpowiednio dla:

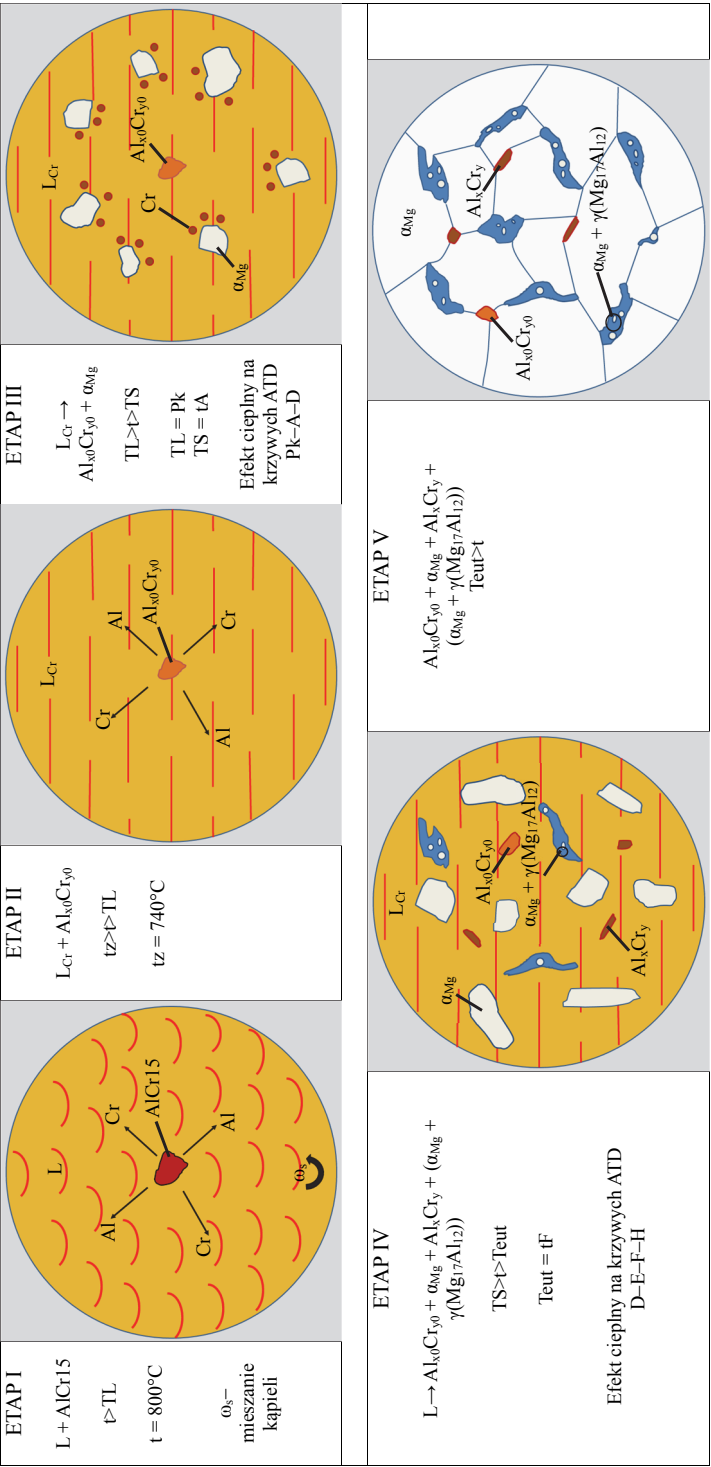
- stopu AM 60 z dodatkiem chromu (tab. 13),
- stopu AM 60 z dodatkiem wanadu (tab. 15),
- stopu AM60 z dodatkiem chromu i wanadu (tab. 17),
- stopu AZ91 z dodatkiem chromu (tab. 19),
- stopu AZ91 z dodatkiem wanadu (tab. 21),
- stopu AZ91 z dodatkiem chromu i wanadu (tab. 23).

Graficzny model krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AM60 oraz AZ91 z dodatkiem stopowym chromu przedstawiono na rysunku 57. Proces ten dla obu badanych gatunków stopów magnezu (AZ60 i AZ91) z dodatkiem chromu podzielono na etapy od I do V w odniesieniu do technologii przygotowania ciekłego stopu oraz charakterystycznych punktów, wyznaczonych metodą ATD określających temperaturę stopu magnezu podczas zachodzących zmian.

I etap przedstawia przygotowanie ciekłego stopu w piecu topialnym. W trakcie tego etapu do kąpieli stopu magnezu wprowadzono odpowiednią ilość zaprawy AlCr15, jednocześnie stop intensywnie mieszając mieszadłem obracającym się z prędkością  $\omega_s$ . W trakcie izotermicznego wytrzymania w temperaturze  $t$  wyższej od temperatury likwidus TL zaprawa ulega rozpuszczaniu, w wyniku czego następuje dyfuzyjne wzbogacenie cieczy L w chrom oraz w aluminium. Następnie stop magnezu zostaje schłodzony do temperatury zalewania  $t_z$ , po osiągnięciu której zalewa się formy tak przygotowanym stopem (Etap II). Po zalaniu formy stopem magnezu z dodatkiem chromu w cieczy wzbogaconej w chrom  $L_{Cr}$  może następować dalsza dyfuzja chromu i aluminium do cieczy, aż do jej maksymalnego nasycenia w te pierwiastki, co prowadzi do tworzenia się z nierozpuszczonej całkowicie zaprawy AlCr15 konglomeratów faz  $Al_{x0}Cr_{y0}$ . Po przechłodzeniu

stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus TL (Etap III) w cieczy przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  spychany jest nadmiar nierozpuszczonego w niej chromu oraz aluminium, co w konsekwencji prowadzi w pierwszej kolejności do tworzenia się faz alumińowo-chromowych  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$ , a następnie zarodkowania i wzrostu faz eutektycznych  $\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  (Etap IV). W wyniku krystalizacji pierwotnej w mikrostrukturze stopu magnezu z dodatkiem chromu utworzyła się mikrostruktura złożona z faz:  $\text{Al}_{x0}\text{Cr}_{y0} + \alpha_{\text{Mg}} + \text{Al}_x\text{Cr}_y + (\alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}))$  (Etap V).

Na tym etapie badań nie można jednoznacznie określić, czy zidentyfikowane w mikrostrukturach badanych stopów magnezu fazy alumińowo-chromowe powstały na skutek rozpuszczonych z zaprawy konglomeratów faz  $\text{Al}_{x0}\text{Cr}_{y0}$ , lub/i w wyniku krystalizacji nowych faz  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$ , które utworzyły się z połączenia zepchniętych przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{\text{Mg}}$  atomów chromu i aluminium.



Rys. 57. Etapy krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AM60 i AZ91 z wprowadzonym chromem

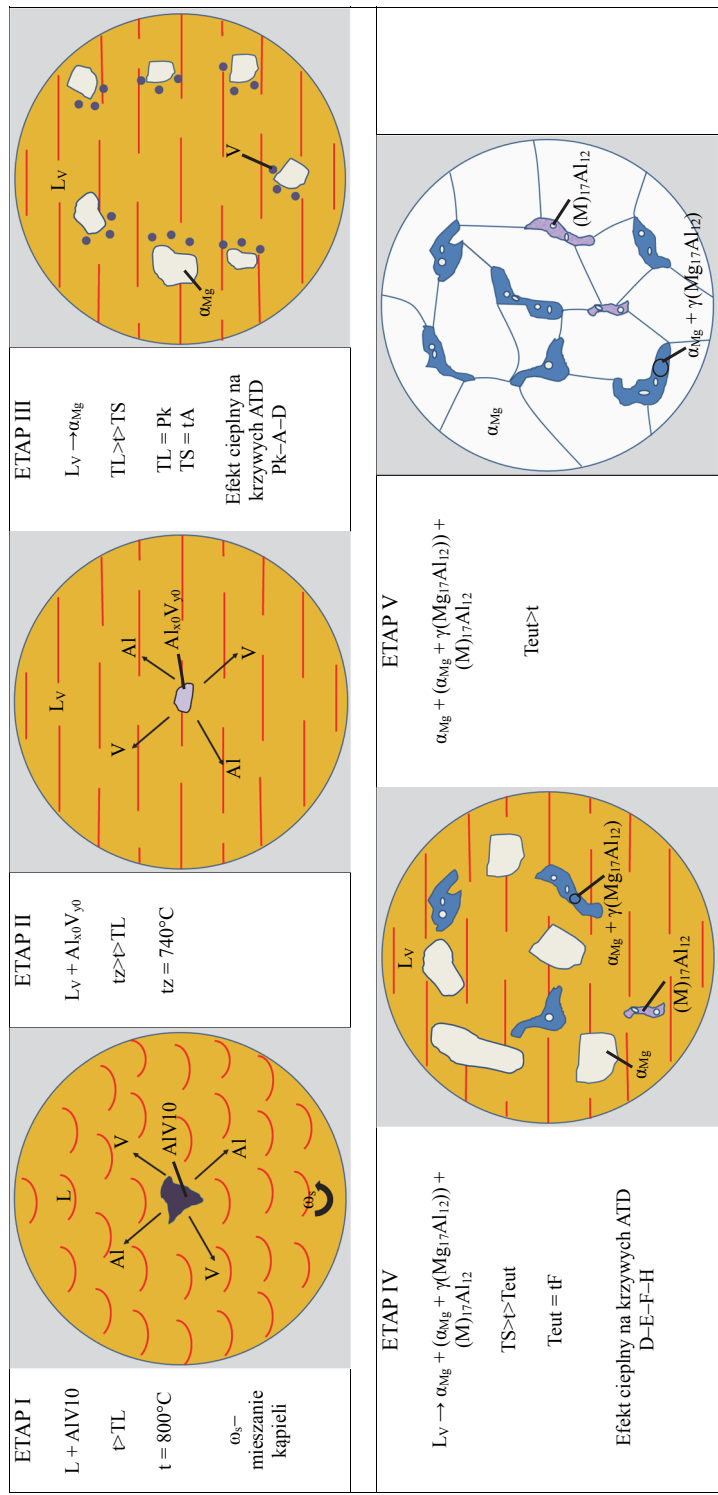
Graficzne modele krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu z dodatkiem V lub/i Cr i V opracowano oddzielnie dla stopu AM60 oraz AZ91.

Na rysunku 58 przedstawiono graficzny model krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AM60 z dodatkiem wanadu.

Proces ten dla stopu AM60 z wprowadzonym dodatkiem stopowym V podzielono na etapy od I do V w odniesieniu do technologii przygotowania ciekłego stopu oraz charakterystycznych punktów wyznaczonych metodą ATD, określając temperaturę stopu magnezu podczas zachodzących zmian.

I etap przedstawia przygotowanie ciekłego stopu w piecu topialnym. W trakcie tego etapu do ciekłego stopu magnezu wprowadzono odpowiednią ilość zaprawy AlV10 jednocześnie stop intensywnie mieszając ( $\omega_s$ ). W trakcie izotermicznego wytrzymania w temperaturze  $t$  wyższej od temperatury likwidus TL zaprawa ulega rozpuszczaniu, w wyniku czego następuje dyfuzyjne wzbogacenie cieczy L w wanad oraz aluminium. Następnie stop magnezu zostaje schłodzony do temperatury zalewania tzn., po osiągnięciu której zalewa się formy tak przygotowanym stopem (Etap II). Po zalaniu form stopem magnezu z dodatkiem wanadu w cieczy wzbogaconej w wanad  $L_V$  może następować dalsza dyfuzja aluminium i wanadu do cieczy, aż do jej maksymalnego nasycenia w te pierwiastki, proces ten spowodował całkowite rozpuszczenie zaprawy AlV10. Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus TL (Etap III) w cieczy przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  spychany jest nadmiar nierozpuszczonego w niej wanadu oraz aluminium, co w konsekwencji może prowadzić do zarodkowania i wzrostu faz eutektycznych  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$  oraz nierównowagowych faz  $(M)_{17}Al_{12}$ , typu  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$  nasyconych domieszkami wprowadzonego dodatku (Etap IV). W wyniku krystalizacji pierwotnej w mikrostrukturze stopu magnezu z dodatkiem wanadu utworzyła się mikrostruktura złożona z faz:  $\alpha_{Mg} + (\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})) + (M)_{17}Al_{12}$  (Etap V). Najprawdopodobniej ze względu na stosunkowo małą zawartość procentową aluminium w składzie chemicznym badanego stopu AM60 w jego mikrostrukturze nie zidentyfikowano faz aluminowo-wanadowych  $Al_xV_y$ , których obecności wykluczyć nie można.

Na tym etapie badań nie można jednoznacznie określić, czy zidentyfikowane w mikrostrukturach badanych stopów magnezu nierównowagowe fazy bogate w wanad  $(M)_{17}Al_{12}$  (gdzie  $M = \{V, Mn, Mg, Si\}$ ) typu  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$  powstały na skutek rozpuszczonych z zaprawy konglomeratów faz  $Al_{x0}V_{y0}$ , lub/i w wyniku zepchniętych przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  atomów wanadu i aluminium.



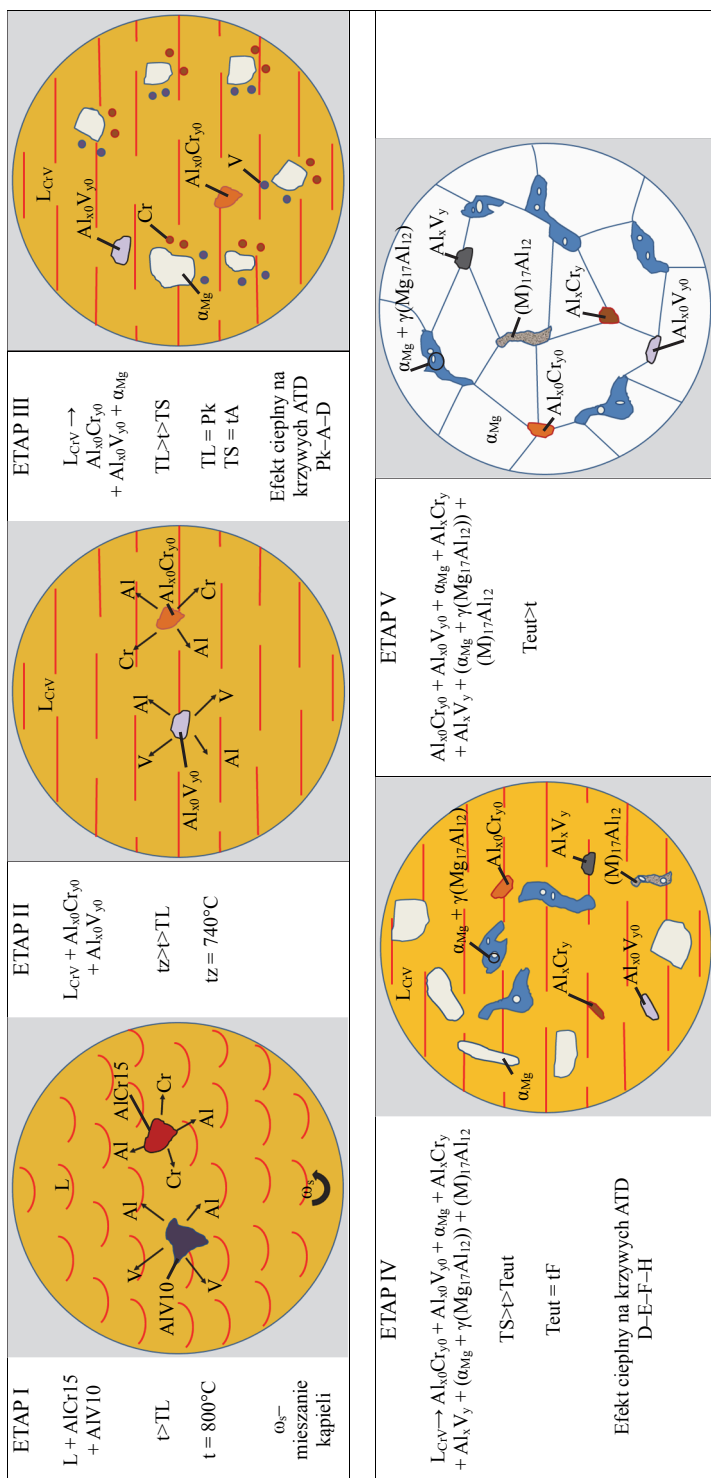
Rys. 58. Etapy krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AM60 z wprowadzonym dodatkowo wanadem

Na rysunku 59 przedstawiono graficzny model krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AM60 z dodatkiem chromu i wanadu.

Proces ten dla stopu AM60 z wprowadzonymi chromem i wanadem podzielono na etapy od I do V w odniesieniu do technologii przygotowania ciekłego stopu oraz charakterystycznych punktów wyznaczonych metodą ATD, określając temperaturę stopu magnezu podczas zachodzących zmian.

I etap przedstawia przygotowanie ciekłego stopu w piecu topialnym. W trakcie tego etapu do kąpieli stopu magnezu wprowadzono odpowiednią ilość zaprawy AlCr15 oraz AlV10 jednocześnie stop intensywnie mieszając ( $\omega_s$ ). W trakcie izotermicznego wytrzymania w temperaturze  $t$  wyższej od temperatury likwidus TL zaprawa ulega rozpuszczaniu, w wyniku czego następuje dyfuzyjne wzbogacenie cieczy L w chrom, wanad oraz aluminium. Następnie stop magnezu zostaje schłodzony do temperatury zalewania  $t_z$ , po osiągnięciu której zalewa się formy tak przygotowanym stopem (Etap II). Po zalaniu form stopem magnezu z wprowadzonymi chromem i wanadem w cieczy wzbogaconej w te dodatki  $L_{CrV}$  może następować dalsza ich dyfuzja do cieczy, aż do jej maksymalnego nasycenia w te pierwiastki, jak również może nastąpić proces tworzenia się konglomeratów faz  $Al_{x0}Cr_{y0}$  i  $Al_{x0}V_{y0}$  z nierozpuszczonych zapraw AlCr15 oraz AlV10. Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus TL (Etap III) w cieczy przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  spychany jest nadmiar nierozpuszczonego w niej aluminium, chromu i wanadu, co w konsekwencji może prowadzić w pierwszej kolejności do zarodkowania i wzrostu faz  $Al_xCr_y$  i  $Al_xV_y$ , a następnie zarodkowania faz eutektycznych  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ , które wraz konglomeratami faz  $Al_{x0}Cr_{y0}$ ,  $Al_{x0}V_{y0}$  wpływają na zarodkowanie i wzrost w zakresie temperatury krystalizacji eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ , nierównowagowych faz  $(M)_{17}Al_{12}$ , typu  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$  nasyconych domieszkami wprowadzonych dodatków (Etap IV). W wyniku krystalizacji pierwotnej w mikrostrukturze stopu magnezu z dodatkiem chromu i wanadu utworzyła się mikrostruktura złożona z faz:  $Al_{x0}Cr_{y0} + Al_{x0}V_{y0} + \alpha_{Mg} + (\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})) + Al_xCr_y + Al_xV_y + (M)_{17}Al_{12}$  (Etap V).

Na tym etapie badań nie można jednoznacznie określić, czy zidentyfikowane w mikrostrukturach badanych stopów magnezu nierównowagowe fazy  $(M)_{17}Al_{12}$  (gdzie  $M = \{Mg, Mn, V, Cr, Si\}$ ) typu  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$  powstały na skutek rozpuszczonego z zaprawy konglomeratów faz  $Al_{x0}Cr_{y0}$ ,  $Al_{x0}V_{y0}$ , lub/i w wyniku krystalizacji nowych faz  $Al_xCr_y$  i  $Al_xV_y$ , które utworzyły się z połączenia zepchniętych przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  atomów aluminium, chromu i wanadu.



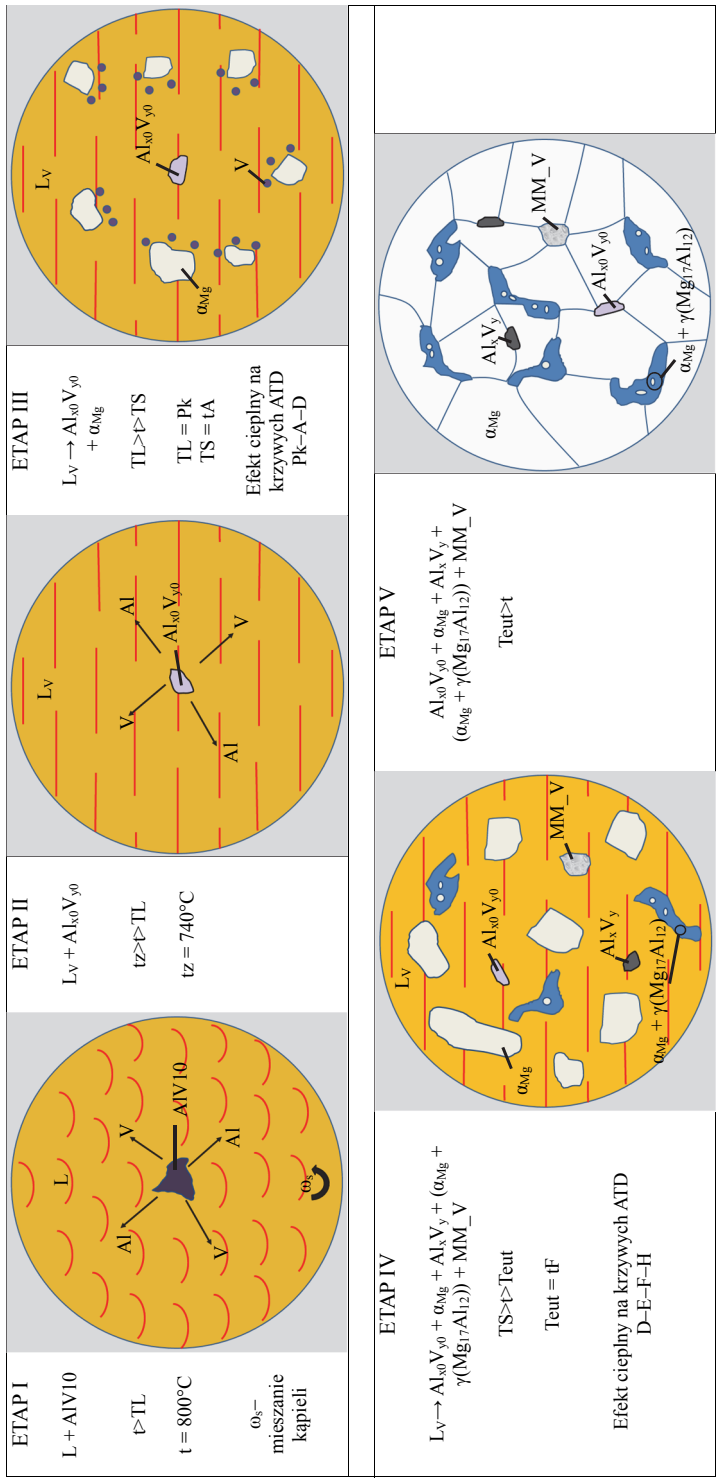
Rys. 59. Etapy krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AM60 z dodatkiem chromu i wanadu

Graficzny model krystalizacji i przemian fazowych w stanie stałym stopu AZ91 z dodatkiem wanadu przedstawiono na rysunku 60.

I etap przedstawia przygotowanie ciekłego stopu w piecu topialnym. W trakcie tego etapu do kąpieli stopu magnezu wprowadzono odpowiednią ilość zaprawy AlV10, jednocześnie stop intensywnie mieszając ( $\omega_s$ ). W trakcie izotermicznego wytrzymania w temperaturze  $t$  wyższej od temperatury likwidus TL zaprawa ulega rozpuszczaniu, w wyniku czego następuje dyfuzyjne wzbogacenie cieczy L w wanad oraz aluminium. Następnie stop magnezu zostaje schłodzony do temperatury zalewania  $t_z$ , po osiągnięciu której zalewa się formy tak przygotowanym stopem (Etap II). Po zalaniu form stopem magnezu z wprowadzonymi wanadem w cieczy wzbogaconej w wanad  $L_V$  może następować dalsza dyfuzja V do cieczy, aż do jej maksymalnego nasycenia, jak również może nastąpić proces tworzenia się konglomeratów faz  $Al_{x0}V_{y0}$  z nierozpuszczonej całkowicie zaprawy AlV10. Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus TL (Etap III) w cieczy przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  spychany jest nadmiar nierozpuszczonego w niej aluminium i wanadu, co w konsekwencji może prowadzić w pierwszej kolejności do zarodkowania i wzrostu się faz  $Al_xV_y$ , a następnie eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ , które wraz konglomeratami faz  $Al_{x0}V_{y0}$  wpływają na zarodkowanie i wzrost w zakresie temperatury krystalizacji eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ , nieznanych nierównowagowych faz MM\_V, nasyconych domieszkami wprowadzonego dodatku (Etap IV). W wyniku krystalizacji pierwotnej w mikrostrukturze stopu magnezu z dodatkiem chromu i wanadu utworzyła się mikrostruktura złożona z faz:  $Al_{x0}V_{y0} + \alpha_{Mg} + Al_xV_y + (\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})) + MM\_V$  (Etap V).

Na tym etapie badań nie można jednoznacznie określić, czy zidentyfikowane w mikrostrukturach badanych stopów magnezu nieznane nierównowagowe fazy MM\_V (gdzie  $MM\_V = \{Mg, Al, V, Mn, Si\}$ ) powstały na skutek rozpuszczonych z zaprawy konglomeratów faz  $Al_{x0}V_{y0}$ , lub/i w wyniku krystalizacji nowych faz  $Al_xV_y$ , które utworzyły się z połączenia zepchniętych przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  atomów aluminium i wanadu.



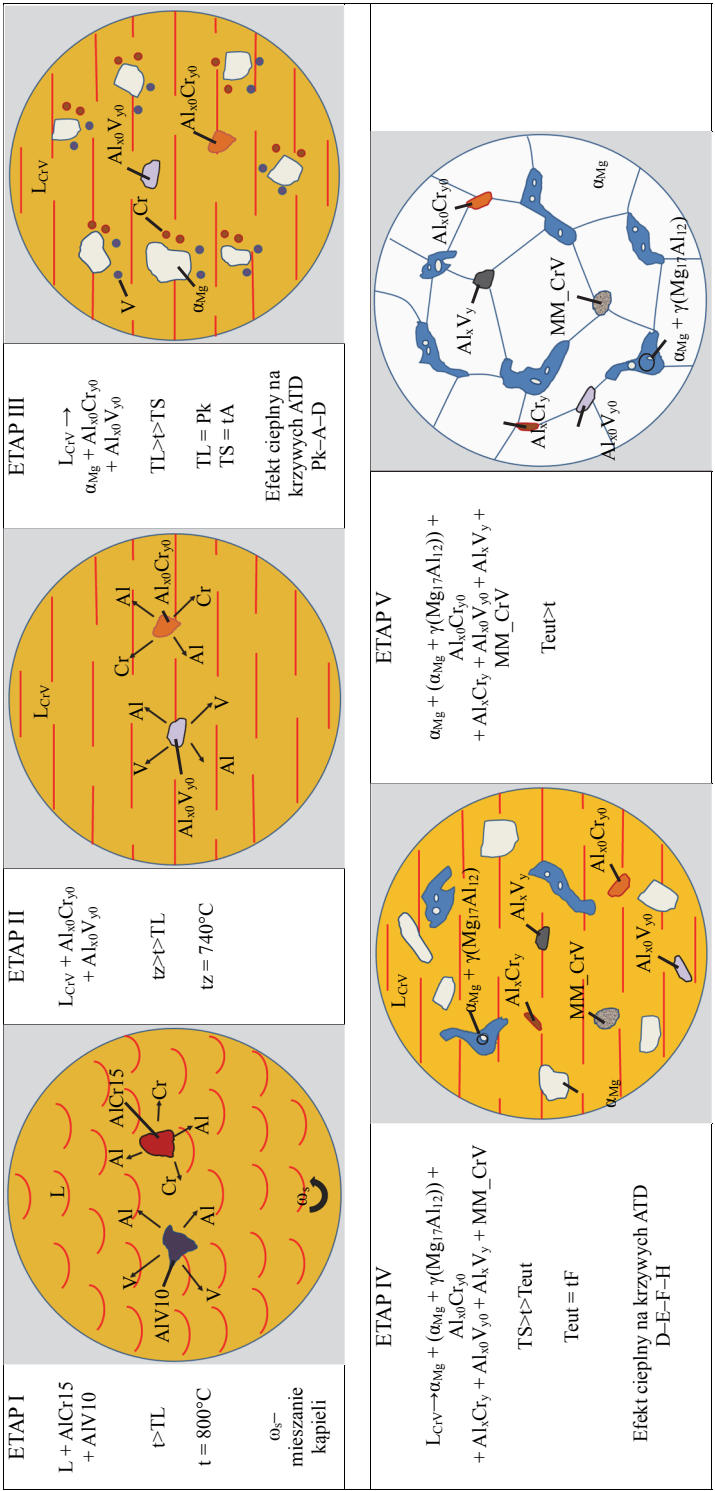


Rys. 60. Etapy krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AZ91 z dodatkiem wanadu

Graficzny model krystalizacji i przemian fazowych w stanie stałym stopu AZ91 z dodatkiem chromu i wanadu przedstawiono na rysunku 61.

I etap przedstawia przygotowanie ciekłego stopu w piecu topialnym. W trakcie tego etapu do kąpieli stopu magnezu wprowadzono odpowiednią ilość zaprawy AlCr15 oraz AlV10 jednocześnie stop intensywnie mieszając ( $\omega_s$ ). W trakcie izotermicznego wytrzymania w temperaturze  $t$  wyższej od temperatury likwidus TL zaprawa ulega rozpuszczaniu, w wyniku czego następuje dyfuzyjne wzbogacenie cieczy L w chrom, wanad oraz aluminium. Następnie stop magnezu zostaje schłodzony do temperatury zalewania  $t_z$ , po osiągnięciu której zalewa się formy tak przygotowanym stopem (Etap II). Po zalaniu form stopem magnezu z wprowadzonymi chromem i wanadem w cieczy wzbogaconej w dodatki  $L_{CrV}$  może następować dalsza ich dyfuzja do cieczy, aż do jej maksymalnego nasycenia w te pierwiastki, jak również może nastąpić proces tworzenia się konglomeratów faz  $Al_{x0}Cr_{y0}$  i  $Al_{x0}V_{y0}$  z nierozpuszczonych całkowicie zapraw AlCr15 oraz AlV10. Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus TL (Etap III) w cieczy przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  spychany jest nadmiar nierozpuszczonego w niej aluminium, chromu i wanadu, co w konsekwencji może prowadzić w pierwszej kolejności do tworzenia się faz  $Al_xCr_y$  i  $Al_xV_y$ , a następnie do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ , które wraz konglomeratami faz  $Al_{x0}Cr_{y0}$ ,  $Al_{x0}V_{y0}$  wpływają na zarodkowanie i wzrost w zakresie temperatury krystalizacji eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ , nieznanych nierównowagowych międzymetalicznych faz  $MM\_CrV$ , nasyconych domieszkami wprowadzonych dodatków (Etap IV). W wyniku krystalizacji pierwotnej w mikrostrukturze stopu magnezu z dodatkiem chromu i wanadu utworzyła się mikrostruktura złożona z faz:  $Al_{x0}Cr_{y0} + Al_{x0}V_{y0} + \alpha_{Mg} + Al_xCr_y + Al_xV_y + (\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})) + MM\_CrV$  (Etap V).

Na tym etapie badań nie można jednoznacznie określić, czy zidentyfikowane w mikrostrukturach badanych stopów magnezu nieznane nierównowagowe fazy  $MM\_CrV$  (gdzie  $MM\_CrV = \{Al, V, Mg, Mn, Cr, Si\}$ ,  $MM\_CrV = \{Mg, Al, V, Mn, Cr, Si, Zn\}$  oraz  $MM\_CrV = \{V, Si, Mg, Cr, Mn, Al\}$ ) powstały na skutek rozpuszczonych z zaprawy konglomeratów faz, lub/i w wyniku krystalizacji nowych faz  $Al_xCr_y$  i  $Al_xV_y$ , które utworzyły się z połączenia zepchniętych przed front krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  atomów aluminium, chromu i wanadu.



Rys. 61. Etapy krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AZ91 z dodatkiem chromu i wanadu

### 7.7.6. Badania wpływu Cr lub/ i V na właściwości mechaniczne badanych stopów w stanie lanym

#### 7.7.6.1. Wpływ dodatku chromu i wanadu na właściwości mechaniczne nowo opracowanego stopu na bazie stopu AM60

W tabeli 26 przedstawiono zestawienie uśrednionych wartości właściwości mechanicznych badanych stopów.

Tabela 26. Wartości właściwości mechanicznych dla badanych stopów na bazie stopu AM60

Lp.	Badany stop	Rm, MPa	A <sub>5</sub> , %	HB
1	AM60	97	0,90	48
2	AM60 + 0,1% Cr	131	1,58	50
3	AM60 + 0,1% V	119	1,36	49
4	AM60 + 0,05% Cr + 0,05% V	128	1,45	49
5	AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V	137	1,60	50

Wprowadzenie do stopu AM60 dodatku Cr w ilości 0,1% spowodowało wytworzenie się fazy typu  $Al_xCr_y$  ( $AlCr_2$ ). Obecność tych faz powoduje w odniesieniu do znormalizowanego stopu AM60 wzrost wytrzymałości na rozciąganie Rm o 35%, wzrost wydłużenia A<sub>5</sub> o 75% oraz wzrost twardości HB o 4%. Wprowadzenie do stopu AM60 dodatku wanadu w ilości 0,1% spowodowało wytworzenie się fazy typu  $Mg_{17}Al_{12}$  wzbogaconej o wprowadzone dodatki stopowe, którą zidentyfikowano jako typu (M)<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ((VMnMgSi)<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>). Obecność tej fazy spowodowała w odniesieniu do znormalizowanego stopu AM60 wzrost wytrzymałości na rozciąganie Rm o 19%, wzrost wydłużenia A<sub>5</sub> o 51% oraz wzrost twardości HB o 2%. Natomiast wprowadzenie do stopu AM60 jednocześnie dodatku chromu w ilości 0,1% oraz wanadu w ilości 0,1% spowodowało wytworzenie się faz typu  $Al_xCr_y$ ,  $Al_xV_y$  oraz fazy typu  $Mg_{17}Al_{12}$  wzbogaconej o wprowadzone dodatki stopowe, którą zidentyfikowano jako typu (M)<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> ((MgMnVCrSi)<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>). Obecność tych faz spowodowała w odniesieniu do znormalizowanego stopu AM60 wzrost wytrzymałości na rozciąganie Rm o 41%, wzrost wydłużenia A<sub>5</sub> o 77% oraz wzrost twardości HB o 4%. Ze względu na występowanie w mikrostrukturze badanych stopów kruchych faz nie zawsze możliwe było określenie umownej granicy plastyczności R<sub>p0,2</sub>, w związku z tym faktem w pracy nie przedstawiono jej wartości.

### 7.7.6.2. Wpływ dodatku chromu i wanadu na właściwości mechaniczne nowo opracowanego stopu na bazie stopu AZ91

W tabeli 27 przedstawiono zestawienie uśrednionych wartości właściwości mechanicznych badanych stopów.

Tabela 27. Wartości właściwości mechanicznych dla badanych stopów na bazie stopu AZ91

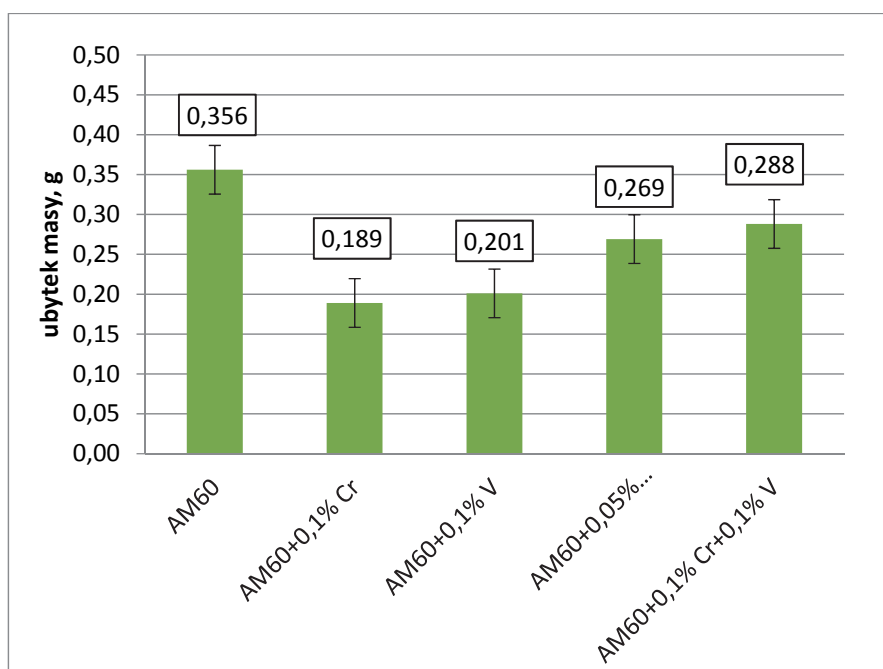
Lp.	Badany stop	Rm, MPa	A <sub>5</sub> , %	HB
1	AZ91	129	0,9	63
2	AZ91 + 0,1% Cr	135	1,3	67
3	AZ91 + 0,1% V	127	1,1	61
4	AZ91 + 0,05% Cr + 0,05% V	130	1	63
5	AZ91 + 0,1% Cr + 0,1% V	128	0,75	61

Wprowadzenie do stopu AZ91 dodatku Cr w ilości 0,1% spowodowało wytworzenie się faz typu  $Al_xCr_y$  ( $AlCr_2$ ,  $\alpha Al_8Cr_5$ ). Obecność tych faz spowodowała w odniesieniu do znormalizowanego stopu AZ91 wzrost wytrzymałości na rozciąganie Rm o 4,5%, wzrost wydłużenia A<sub>5</sub> o 44,5% oraz wzrost twardości HB o 6,5%. Wprowadzenie do stopu AZ91 dodatku wanadu w ilości 0,1% spowodowało wytworzenie się faz typu  $Al_xV_y$  ( $Al_8V_5$ ,  $AlV_3$ ) oraz nieznanych faz nierównowagowych MM\_V ( $Mg_{10,26}Al_{8,77}V_{6,46}Mn_{2,09}Si_{1,0}$ ). Obecność tych faz spowodowała w odniesieniu do znormalizowanego stopu AZ91 zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie Rm o 1,5%, wzrost wydłużenia A<sub>5</sub> o 22% oraz zmniejszenie twardości HB o 3,5%. Natomiast wprowadzenie do stopu AZ91 jednocześnie dodatku chromu w ilości 0,1% oraz wanadu w ilości 0,1% spowodowało wytworzenie się faz typu  $Al_xCr_y$  ( $AlCr_2$ ), faz typu  $Al_xV_y$  ( $AlV_3$ ) oraz nierównowagowych nieznanych złożonych faz MM\_CrV ( $Al_{50,89}V_{33,67}Mg_{12,11}Mn_{11,33}Cr_{2,11}Si_{1,0}$ ,  $Mg_{31,15}Al_{26,15}V_{8,88}Mn_{5,92}Cr_{2,0}Si_{1,85}Zn_{1,0}V_{4,99}Si_{2,54}Mg_{2,18}Cr_{2,14}Mn_{1,06}Al_{1,0}$ ).

Obecność tych faz spowodowała w odniesieniu do znormalizowanego stopu AZ91 zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie Rm o 1%, zmniejszenie wydłużenia A<sub>5</sub> o 16% oraz zmniejszenie twardości HB o 3,5%. Analogicznie jak w przypadku badań ze stopami na bazie stopu AM60 w wyniku występowania kruchych faz w mikrostrukturze badanych stopów nie zawsze możliwe było określenie umownej granicy plastyczności R<sub>p0,2</sub>, w związku z tym faktem w pracy nie przedstawiono jej wartości.

### 7.7.1. Badania wpływu Cr lub/i V na właściwości tribologiczne: odporność na zużycie ścierne, odporność na zużycie adhezyjne

Obecność dodatków chromu i wanadu w mikrostrukturze badanych stopów spowodowała podwyższenie ich odporności na zużycie ścierne oraz adhezyjne. W niniejszej części pracy zaprezentowano wyniki badań wpływu Cr lub/i V na zużycie ścierne i adhezyjne nowo opracowanych stopów na bazie AM60 oraz AZ91. Na rysunku 62 przedstawiono wykresy całkowitego zużycia ściernego badanych stopów.

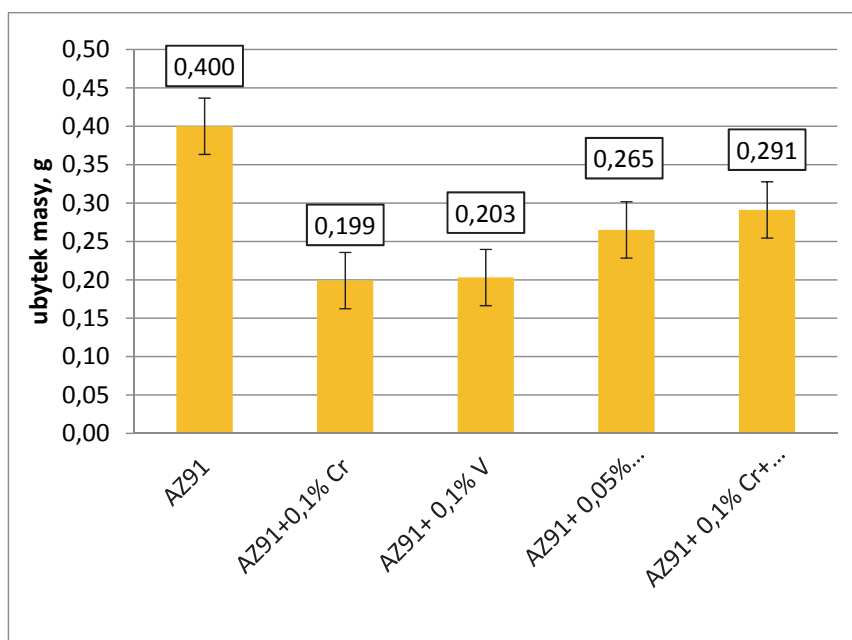


Rys. 62. Zużycie ścierne stopu AM60 oraz nowo opracowanych stopów z dodatkami Cr lub/i V

Z rysunku 62 wynika, że wprowadzenie do stopu AM60 dodatku chromu lub/i wanadu powoduje zwiększenie odporności na zużycie ścierne w stosunku do stopu AM60 o znormalizowanym składzie chemicznym. Największą odporność na zużycie ścierne wykazały stopy, do których wprowadzono pojedynczo chrom lub wanad. Wprowadzenie do stopu AM60 dodatku Cr w ilości 0,1% spowodowało wytworzenie się fazy typu  $\text{AlCr}_2$ . Obecność tej fazy spowodowała zmniejszenie zużycia badanego stopu o 47% w stosunku do stopu znormalizowanego AM60. Wprowadzenie do stopu AM60 dodatku wanadu w ilości 0,1% spowodowało wytworzenie się fazy typu  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  wzbogaconej o wprowadzone dodatki stopowe,

którą zidentyfikowano jako typu  $(M)_{17}Al_{12}$  ( $(VMnMgSi)_{17}Al_{12}$ ), spowodowało zmniejszenie zużycia ściernego badanego stopu o 43%. Natomiast wprowadzenie do stopu AM60 jednocześnie dodatku chromu oraz wanadu w ilości po 0,1% spowodowało wytworzenie się fazy typu  $Mg_{17}Al_{12}$  wzbogaconej o wprowadzone dodatki stopowe, którą zidentyfikowano jako typu  $(M)_{17}Al_{12}$  ( $(MgMnVCrSi)_{17}Al_{12}$ ) oraz występowanie faz  $AlCr_2$  oraz  $AlV_3$ . Występowanie tych faz wpływa na zmniejszenie zużycia ściernego w stosunku do stopu znormalizowanego AM60 o 19%, natomiast zużycie jest większe w porównaniu do stopów, w których dodatki były wprowadzone pojedynczo. Spowodowane może być to faktem, że w trakcie badań zużycia z mikrostruktury wykruszyły się twarde fazy typu  $(MgMnVCrSi)_{17}Al_{12}$  lub/i  $AlCr_2$  oraz  $AlV_3$ , które mogły powodować dodatkowe mikroskrawanie badanych stopów.

Na rysunku 63 przedstawiono wykresy całkowitego zużycia ściernego stopu AZ91 oraz stopu AZ91 z dodatkami stopowymi.

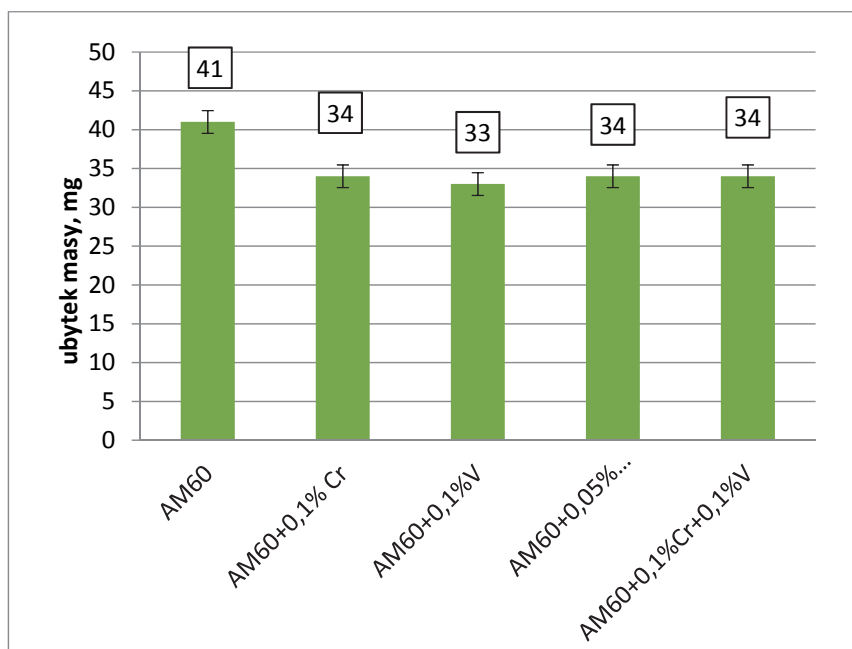


Rys. 63. Zużycie ściernego stopu AZ91 oraz nowo opracowanych stopów z dodatkami Cr lub/i V

Z rysunku 63 wynika, że wprowadzenie do stopu AZ91 dodatku chromu lub/i wanadu powoduje większą odporność na zużycie ściernego w stosunku do stopu AZ91 o znormalizowanym składzie chemicznym. Największą odporność na zużycie ściernego wykazały stopy, do których wprowadzono pojedynczo chrom lub wanad. Wprowadzenie do stopu AZ91 dodatku Cr w ilości 0,1% spowodowało

wytworzenie się fazy  $\text{AlCr}_2$  oraz fazy typu  $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ , której obecność zwiększa odporność na zużycie stopów lekkich [111]. W badanych stopach obecność tych faz spowodowała zmniejszenie zużycia badanego stopu o 50% w stosunku do stopu znormalizowanego AZ91. Wprowadzenie do stopu AZ91 dodatku wanadu w ilości 0,1% spowodowało wytworzenie się faz: typu  $\text{Al}_8\text{V}_5$  oraz fazy  $\text{MM}_V$  ( $\text{Mg}_{10,26}\text{Al}_{8,77}\text{V}_{6,46}\text{Mn}_{2,09}\text{Si}_{1,0}$ ). Ich obecność wpływa na zmniejszenie zużycia ściernego badanego stopu o 49%. Natomiast wprowadzenie do znormalizowanego stopu AZ91 jednocześnie dodatku chromu oraz wanadu w ilości po 0,1% spowodowało wytworzenie się wielu złożonych nieznanymi nierównowagowych faz  $\text{MM}_V\text{Cr}$  (tab. 24). Występowanie tych faz wpływa na zmniejszenie zużycia ściernego w stosunku do stopu znormalizowanego AZ91 o 27%. Podobnie jak w przypadku stopów na bazie AM60 wprowadzenie jednocześnie chromu i wanadu powoduje zwiększenie zużycia w porównaniu do stopów, w których dodatki były wprowadzone pojedynczo. Spowodowane może być to faktem, że w trakcie badań zużycia z mikrostruktury wykruszyły się twarde, kruche fazy, które powodowały dodatkowe mikroskrawanie badanych stopów.

Na rysunku 64 przedstawiono wykresy całkowitego zużycia adhezyjnego stopu AM60 oraz stopów nowo opracowanych.

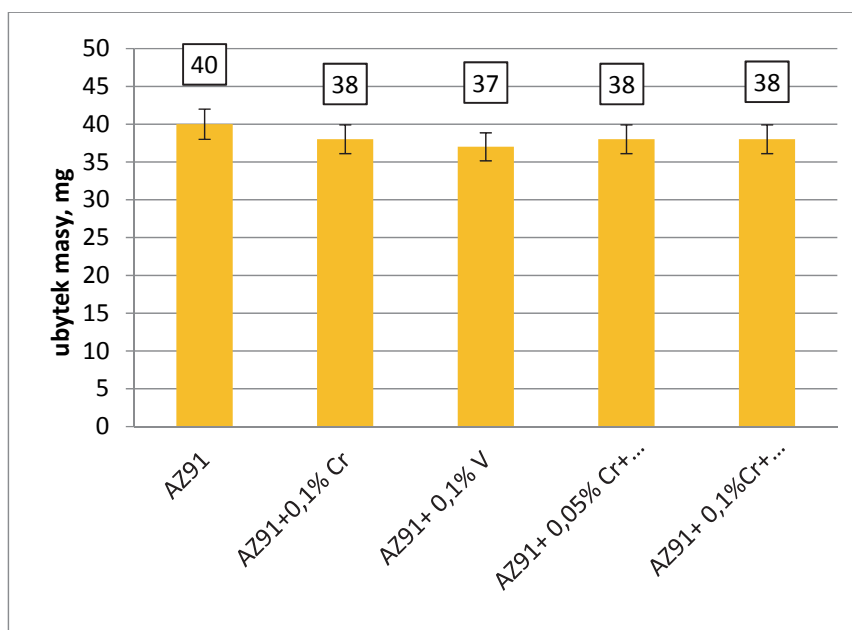


Rys. 64. Zużycie adhezyjne stopu AM60 oraz nowo opracowanych stopów z dodatkami Cr lub/i V



Z rysunku 64 wynika, że wprowadzenie do stopu AM60 dodatku chromu lub/i wanadu wpływa na zwiększenie odporności na zużycie adhezyjne w stosunku do stopu AM60 o znormalizowanym składzie chemicznym. Największą odporność na zużycie adhezyjne wykazał stop, do którego wprowadzono wanad. Wprowadzenie do stopu AM60 dodatku wanadu w ilości 0,1% spowodowało zmniejszenie zużycia adhezyjnego badanego stopu o 20%. Natomiast wprowadzenie do stopu AM60 chromu w ilości 0,1% lub jednocześnie dodatku chromu oraz wanadu w ilości po 0,1% spowodowało zmniejszenie zużycia adhezyjnego w stosunku do stopu znormalizowanego AM60 o 17%.

Na rysunku 65 przedstawiono wykresy całkowitego zużycia adhezyjnego nowo opracowanych stopów oraz stopu AZ91.



Rys. 65. Zużycie adhezyjne stopu AZ91 oraz nowo opracowanych stopów z dodatkami Cr lub/i V

Z rysunku 65 wynika, że wprowadzenie do stopu AZ91 dodatku chromu lub/i wanadu podwyższa odporność na zużycie ścierne w stosunku do stopu AZ91 o znormalizowanym składzie chemicznym. Wprowadzenie dodatku wanadu w ilości 0,1% wpłynęło na zmniejszenie zużycia adhezyjnego badanego stopu o 20%. Natomiast wprowadzenie do stopu AZ91 chromu w ilości 0,1% lub

jednocześnie dodatku chromu w ilości 0,1% oraz wanadu w ilości 0,1% spowodowało zmniejszenie zużycia adhezyjnego w stosunku do stopu znormalizowanego o 17%.

## 7.8. Optymalny skład chemiczny wybranych stopów magnezu

Dla badanych stopów przeprowadzono w celu optymalizacji ich składu chemicznego analizę wpływu dodatków stopowych na właściwości mechaniczne. W tabeli 28 i 29 dla badanych gatunków stopów magnezu AM60 i AZ91 z różną ilością dodatków Cr i V zgodnie z przyjętym planem eksperymentu (tab. 7) przedstawiono odpowiednio:

- postać modelu matematycznego powierzchni, na której leży wektor gradientu wskazującego kierunek, w jakim należy zmieniać skład chemiczny w celu maksymalizacji analizowanych właściwości mechanicznych,
- statystyki opisujące stopień dopasowania modelu:
  - ✓  $R^2$  – kwadrat współczynnika korelacji wielowymiarowej,
  - ✓ SEE – odchylenie standardowe (j. ang. Standard Error of Estimation),
  - ✓ MAE – średni błąd całkowity (j. ang. mean absolute error);
- wykres szacowanej powierzchni odpowiedzi,
- wektor gradientu zmian stężenia domieszek wyznaczający kierunek najintensywniejszego wzrostu odpowiedzi ( $R_m$ ,  $A$ ,  $HB$ ) w układzie planu eksperymentu,
- optymalny skład stopu (z bazy składów eksperymentalnych) warunkujący osiągnięcie maksymalnych wartości odpowiedzi ( $R_m$ ,  $A$ ,  $HB$ ).

Im większa wartość kwadratu współczynnika korelacji wielowymiarowej ( $R^2$ ), tym dokładniejsze dopasowanie modelu matematycznego powierzchni, na której leży wektor gradientu. Niskie wartości  $R^2$  spowodowane są prawdopodobnie występującym podczas eksperymentu zakłóceniem metodyki, np. zmienne w niewielkim zakresie:

- czas zalewania (zalewanie ręczne),
- temperatura zalewania odlewów,
- odchyłki stężenia dodatków stopowych w stosunku do wartości przyjętych w planie eksperymentu.

Ze względu na postawione wymagania dotyczące podwyższonych właściwości mechanicznych oraz odporności na ścieranie wytypowano, jako spełniające postawione założenia, następujące stopy magnezu: AZ91 + 0,1%Cr, AM60 + 0,1%Cr + 0,1%V.

Wartości stężeń domieszek Cr oraz V przyjęto jako wartości średnie z wytypowanych składów optymalnych gwarantujących uzyskanie maksymalnej wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  i maksymalnej wartości wydłużenia  $A_5$  (tab. 28 i tab. 29).

Ze względu na dużą skłonność dodatków chromu i wanadu do segregacji grawitacyjnej nie prowadzono dalszej optymalizacji składu stopów magnezu wymagającej wzrostu ilości wprowadzanych dodatków stopowych.

Tabela 28. Optymalny skład chemiczny stopu magnezu AM60 z dodatkami Cr lub/i V w funkcji maksymalizacji jego właściwości mechanicznych

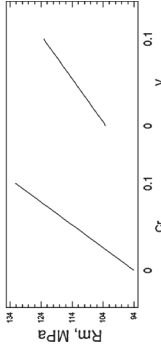
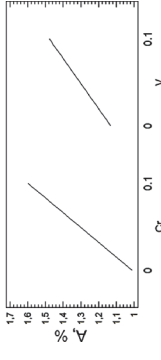
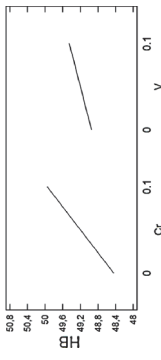
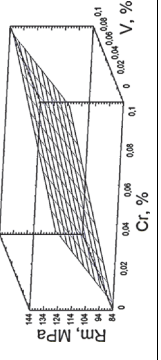
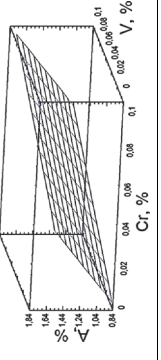
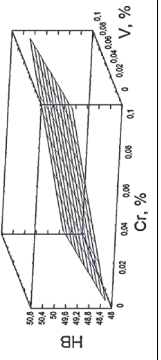
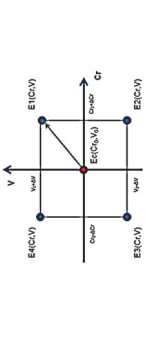
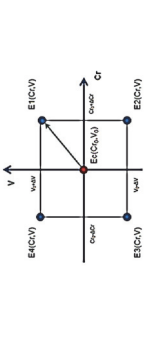
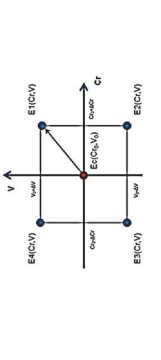
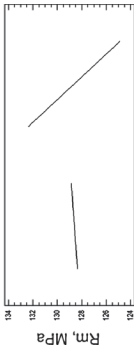
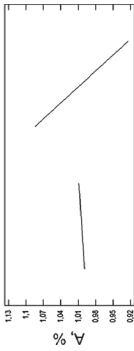
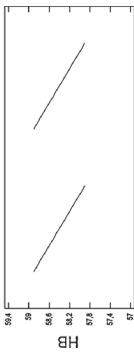
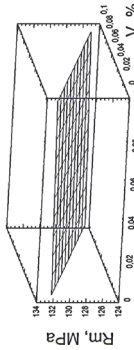
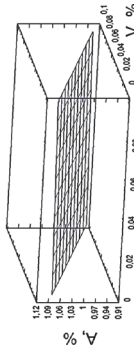
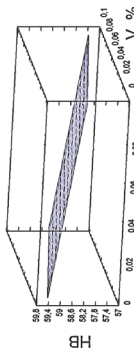
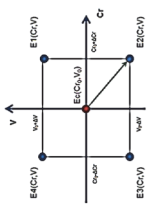
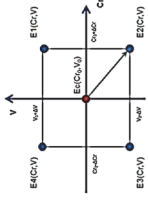

Model	$Rm = 84,2 + 380,0 \cdot Cr + 200,0 \cdot V$ MPa	$A = 0,841 + 5,85 \cdot Cr + 3,45 \cdot V$ %	$HB = 48,2 + 15,0 \cdot Cr + 5,0 \cdot V$
Statystyki	$R^2 = 59,54\%$ SEE = 25,02 MPa MAE = 15,36 MPa	$R^2 = 79,48\%$ SEE = 0,24% MAE = 0,14%	$R^2 = 89,28\%$ SEE = 0,39 MAE = 0,24
Wykres głównych efektów			
Szacowana powierzchnia odpowiedzi			
Gradient zmian stężenia domieszek wyznaczający kierunek najintensywniejszego wzrostu odpowiedzi (Rm, A, HB)			
Optymalny skład stopu	Dla Rm → max AM60 + 0,1%Cr + 0,1%V	Dla A → max AM60 + 0,1Cr + 0,1%V	Dla HB → max AM60 + 0,1Cr + 0,1%V

Tabela 29. Optymalny skład chemiczny stopu magnezu AZ91 z dodatkami Cr i/lub V w funkcji maksymalizacji jego właściwości mechanicznych

Model	$Rm = 132,1 + 5,0 \cdot Cr - 75,0 \cdot V$ , MPa	$A = 1,079 + 0,1 \cdot Cr - 1,6 \cdot V$ , %	$HB = 59,4 - 10,0 \cdot Cr - 10,0 \cdot V$
Statystyki	$R^2 = 63,34\%$ SEE = 4,04 MPa MAE = 2,48 MPa	$R^2 = 16,54\%$ SEE = 0,25% MAE = 0,14%	$R^2 = 17,85\%$ SEE = 2,14 MAE = 1,28
Wykres głównych efektów	 <p>Main Effects Plot for Rm</p>	 <p>Main Effects Plot for A</p>	 <p>Main Effects Plot for HB</p>
Szacowana powierzchnia odpowiedzi	 <p>Estimated Response Surface</p>	 <p>Estimated Response Surface</p>	 <p>Estimated Response Surface</p>
Gradient zmian stężeń domieszek wyznaczający kierunek najintensywniejszego wzrostu odpowiedzi (Rm, A, HB)			
Optymalny skład stopu	Dla $Rm \rightarrow \max$ AZ91 + 0,1%Cr	Dla $A \rightarrow \max$ AZ91 + 0,1Cr	Dla $HB \rightarrow \max$ AZ91

## 8. WPŁYW INTENSYWNEGO STUDZENIA NA CHARAKTERYSTYKI ATD, MIKROSTRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE NOWO OPRACOWANYCH STOPÓW MAGNEZU

Zastosowanie intensywnego studzenia form ceramicznych zalanych ciekłym stopem powoduje wzrost przechłodzenia, co w konsekwencji wpływa na rozdrobnienie mikrostruktury oraz na poprawę właściwości mechanicznych otrzymanych odlewów. W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań własnych wpływu intensywnego studzenia nowo opracowanych stopów magnezu na charakterystyki ATD, mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne.

### 8.1. Metodyka badań

Badania przeprowadzono na stopach wyjściowych – znormalizowanych AM60 oraz AZ91 oraz na stopach wytypowanych w trakcie optymalizacji przeprowadzonej w rozdziale 6.8. tj.: stop AM60 z dodatkiem 0,1% chromu i 0,1% wanadu oraz stop AZ91 z dodatkiem 0,1% chromu. Badane stopy były intensywnie studzone w 20% wodnym roztworze polimerowej cieczy chłodzącej „Polihartenolu E8”. W celu wyznaczenia czasu, po którym można zalane ciekłym stopem formy poddać intensywnemu studzeniu przeprowadzono badania symulacyjne za pomocą oprogramowania MAGMA 5 (rel. 5.2) [118].

Technologię topienia i przygotowania stopu wykonano zgodnie z opisaną w rozdziale 7.4. Do badań przyjęto formy wykonane zgodnie z technologią opisaną w rozdziale 7.5. wraz z naniesionymi inhibitorami (rozdział 7.6). Przeprowadzono badania procesu krystalizacji i krzepnięcia badanych stopów przy pomocy metody ATD (analizy termiczno-derywacyjnej) z zastosowaniem intensywnego studzenia ceramicznego próbnika ATD10C-PŁ przy pomocy autorskiego stanowiska, które opisano w pracy [123]. Odlewy z analizowanych stopów poddano badaniom metalograficznym, wytrzymałościowym zgodnie z metodyką badań opisaną w rozdziale 7.7.1. Badania twardości metodą Brinella przeprowadzono na uniwersalnym twardościomierzu KB Prüftechnik, wyznaczając twardość HB, stosując siłę obciążającą –  $F = 1875 \text{ N}$ , średnicę penetratora (kulki) –  $d = 2,5 \text{ mm}$ .

## 8.2. Dobór parametrów intensywnego studzenia form ceramicznych

Z wykorzystaniem programu MAGMA 5 wyznaczono optymalny czas, po którym można zanurzać w cieczy chłodzącej (chłodziwie) formę po jej zalaniu ciekłym metalem.

Do obliczeń symulacyjnych przyjęto z bazy programu MAGMA 5 stopy AM60B oraz stop AZ91.

Dla badanych stopów śledzono wpływ czasu stygnięcia na ilość fazy stałej powstałej wewnątrz odlewu walcowego przy zachowaniu stałych warunków procesu technologicznego, takich jak:

- temperatura formy,
- rodzaj stopu,
- temperatura ciekłego stopu w momencie zalewania,
- czas zalewania formy,
- geometria układu wlewowego,
- geometria odlewu.

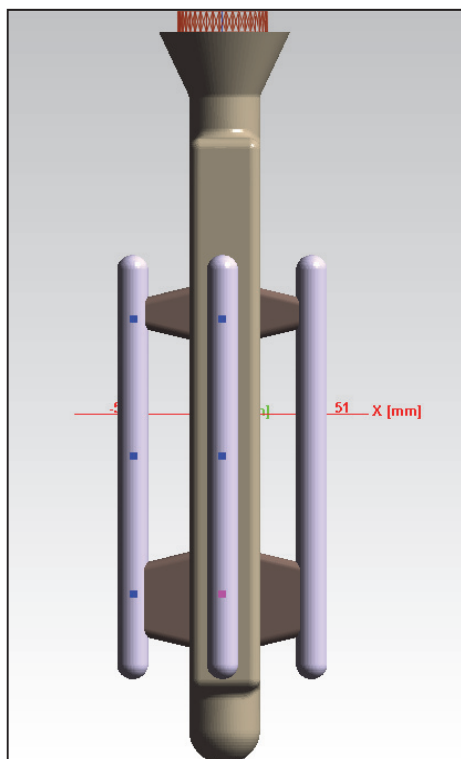
W programie zdefiniowano właściwości dla stopów magnezu na podstawie danych z bazy systemu MAGMA5:

- stop AM60B oraz stop AZ91,
- czas zalewania formy metalem: 4 s,
- temperatura ciekłego metalu w chwili zalewania: 740°C,
- forma wykonana z tlenku aluminium:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- temperatura formy ceramicznej: 180°C.

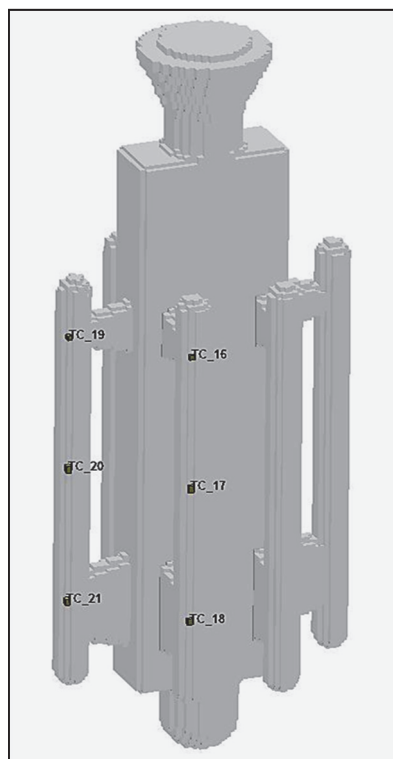
W celu przeprowadzenia symulacji procesu krystalizacji stopów magnezowych, za-projektowano model układu wlewowego, zbiornika wlewowego i wlewu głównego, jako jedną całość oraz wlewy doprowadzające WD25 i WD45. Zaprojektowano modele odlewów walcowych o długości  $L$  i średnicy  $D$ , służących do wytoczenia z nich próbek do badań wytrzymałościowych ( $R_m$ ) oraz twardości (HB). W programie MAGMA5 model poddano meshowaniu (stworzeniu siatki obliczeniowej – dyskretyzacji w przestrzeni  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ). W modelu umieszczono 6 termoelementów odpowiednio umiejscowionych na ściankach odlewów:

- odlew zamocowany od strony ścianki szerokiej układu wlewowego: TC16–18,
- odlew zamocowany od strony ścianki wąskiej układu wlewowego: TC19–21.

Termoelementy 16 i 19 znajdowały się na górze ścianki, 17 i 20 na środku ścianki, natomiast 18 i 21 na dole ścianki odlewów. Na rysunku 66 przedstawiono rozmieszczenie termoelementów w badanym modelu odlewu.



Rys. 66. Rozkład termoelementów w modelu odlewu

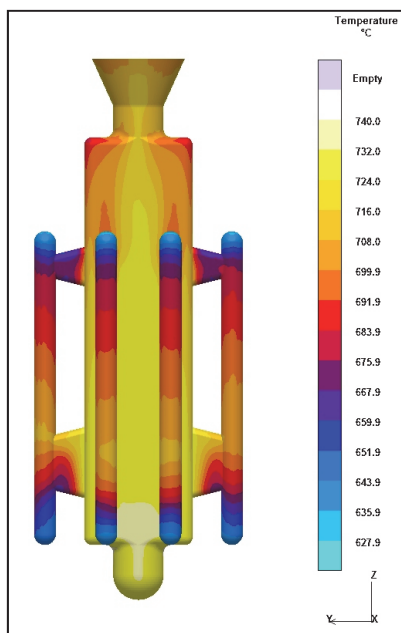


Rys. 67. Model odlewu podzielony siatką różnicową

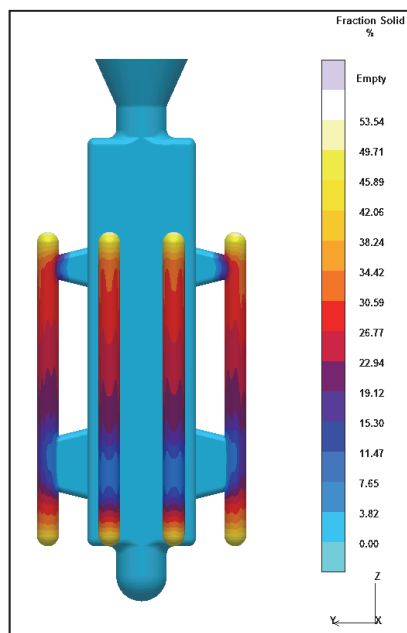
Siatka różnicowa dla większych elementów układu, takich jak układy wlewowe, posiadała wymiary:  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ . Siatka różnicowa odlewu wynosiła:  $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ . Grubość ścianki formy ceramicznej to 8 mm. Na rysunku 67 przedstawiono rozkład siatki różnicowej na modelu gotowym do meshowania.

Na rysunku 68 przedstawiono rozkład temperatury stopu AM60 po zalaniu formy odlewów walcowych. Na rysunku 69 przedstawiono udział procentowy fazy stałej w objętości odlewu wykonanego ze stopu AM60.





Rys. 68. Temperatura odlewu zaraz po zalaniu formy stopem AM60 [124]

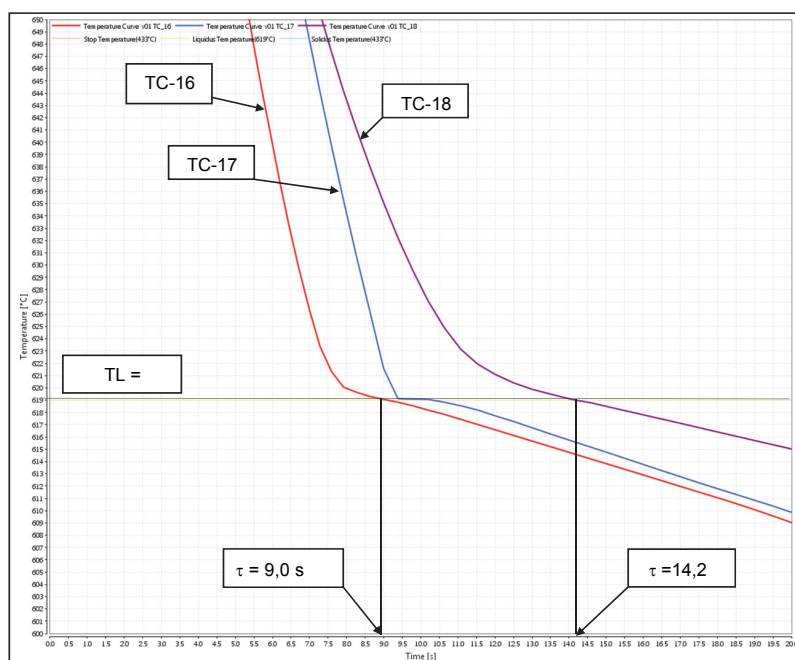


Rys. 69. Ilość fazy stałej w odlewie ze stopu AM60, po czasie krzepnięcia  $\tau = 15,179$  s [124]

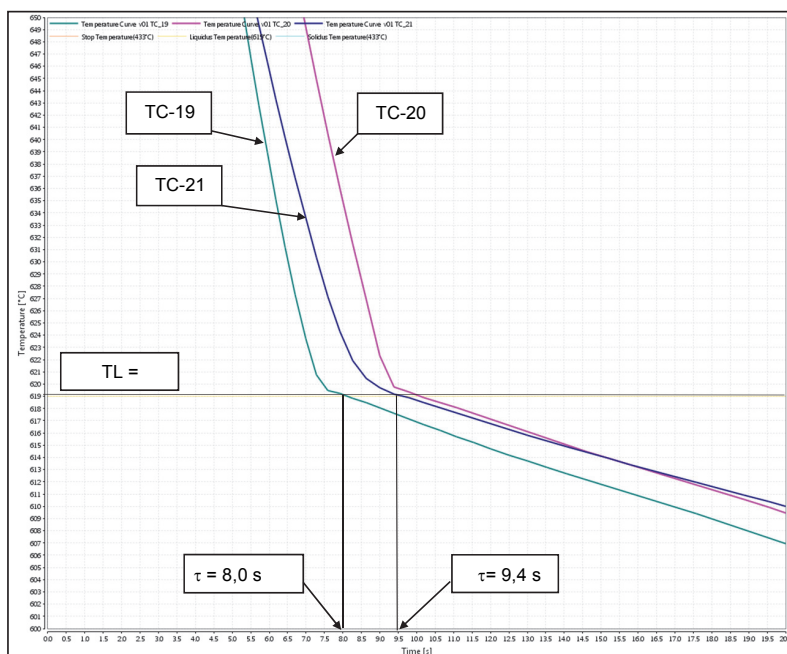
Z przedstawionej na rysunku 68 symulacji rozkładu temperatury odlewu walcowego zaraz po zalaniu form wynika, że po zalaniu formy ciekłym stopem najchłodniejszymi obszarami są jego krańce. W tych obszarach ciekły stop ma temperaturę w zakresie 651,9-643,9°C. Z przedstawionej na rysunku 69 symulacji wynika, że w objętości odlewu walcowego po upływie 15,179 s od chwili zalania formy zaobserwowano znaczne obszary, w których występuje już około 30% fazy stałej.

Na rysunku 70 przedstawiono symulację rozkładu temperatur dla termoelementów TC16–18 umieszczonych na szerokiej ścianie modelu układu wlewowego odlewu. Na rysunku 71 przedstawiono symulację rozkładu temperatur dla termoelementów TC19–21 umieszczonych na wąskiej ścianie modelu układu wlewowego odlewu.

Z wykresów tych wynika, że proces krzepnięcia stopu AM60 w punkcie pomiarowym TC\_19 rozpoczyna się 8 sekundzie od chwili zalania formy. Biorąc pod uwagę czas zalewania formy 4 sekundy, to czas krzepnięcia wynosi 4 s. Najpóźniej proces krzepnięcia rozpoczyna się w punkcie pomiarowym TC\_18, którego czas wynosi 14,2 sekundy od momentu zalania. Uwzględniając czas zalewania 4 s, to czas krzepnięcia rozpoczyna się po czasie 10,2 sekundy.

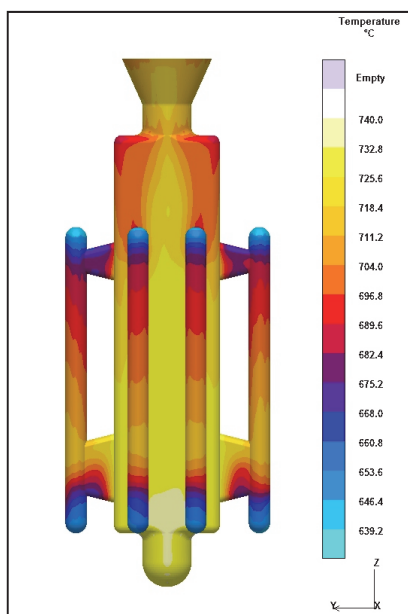


Rys. 70. Symulacja rozkładu temperatury w czasie krzepnięcia stopu AM60 stygnącego w formie w temperaturze otoczenia zarejestrowana przez termoelementy: TC16–18

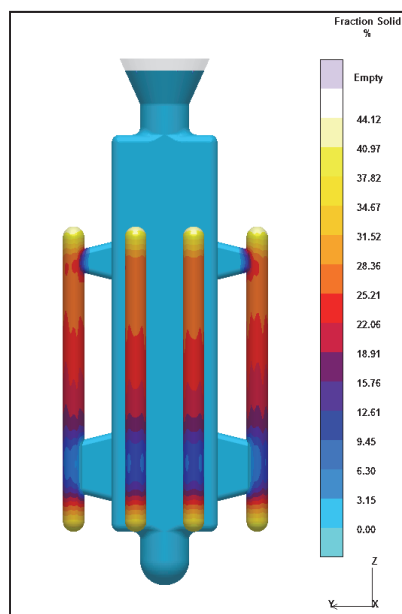


Rys. 71. Symulacja rozkładu temperatury w czasie krzepnięcia stopu AM60 stygnącego w formie w temperaturze otoczenia zarejestrowana przez termoelementy: TC19–21

Na rysunku 72 przedstawiono rozkład temperatury dla przeprowadzonej symulacji dla stopu AZ91 po zalaniu formy. Na rysunku 73 przedstawiono udział procentowy fazy stałej w objętości odlewu wykonanego ze stopu AZ91.



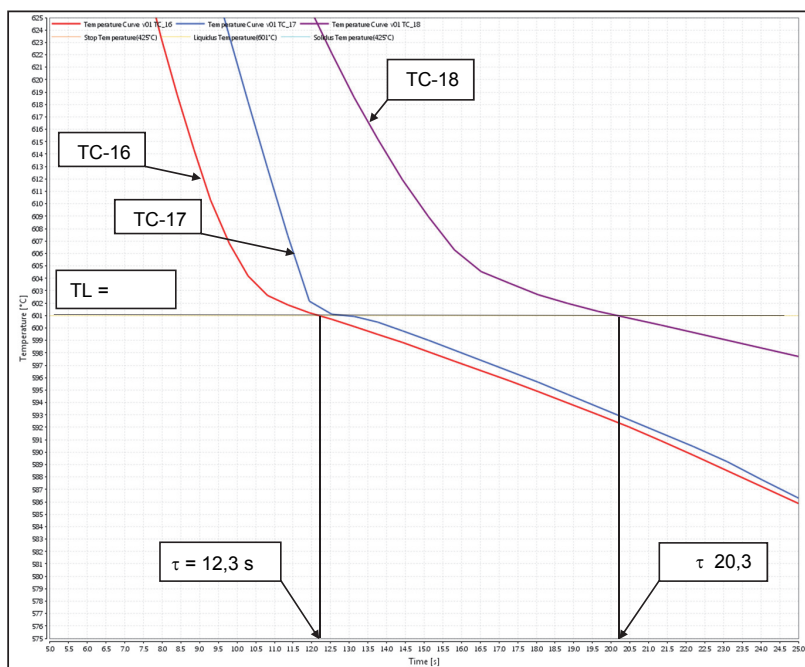
Rys. 72. Temperatura odlewu zaraz po zalaniu formy stopem AZ91 [125]



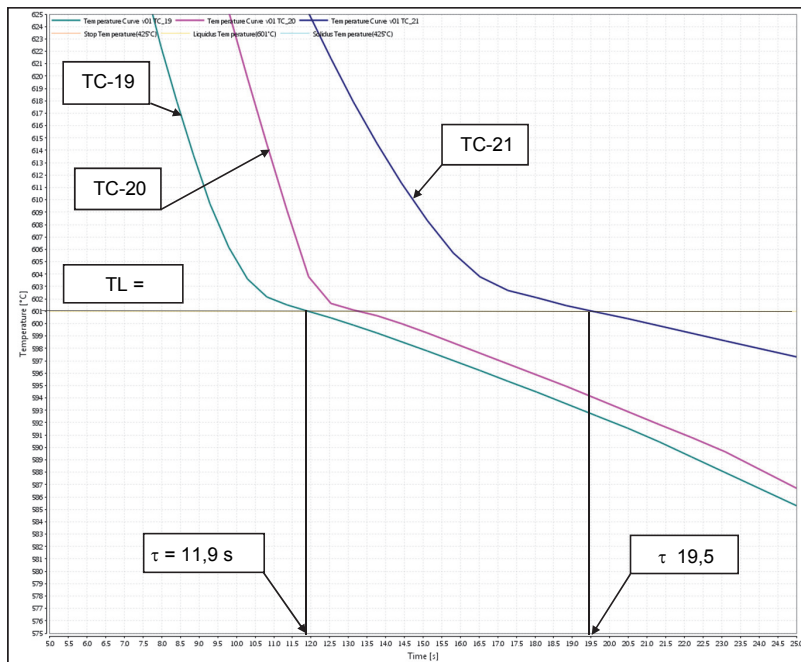
Rys. 73. Ilość fazy stałej w odlewie ze stopu AZ91, po czasie krzepnięcia  $\tau = 20,474$  s [125]

Z przedstawionej na rysunku 72 symulacji rozkładu temperatury odlewu walcowego zaraz po zalaniu form, wynika że po zalaniu formy ciekłym stopem najchłodniejszymi obszarami są jego krańce, analogicznie jak dla stopu AM60. W tych obszarach ciekły stop ma temperaturę w zakresie 660,8-653,6°C. Z przedstawionej na rysunku 73 symulacji wynika, że w objętości odlewu walcowego po upływie 20,474 s od momentu zalania formy zaobserwowano znaczne obszary, w których występuje już około 30% fazy stałej.

Na rysunku 74 przedstawiono symulację rozkładu temperatur stopu AZ91 dla termoelementów TC16–18 umieszczonych na szerokiej ścianie modelu układu wlewowego odlewu. Na rysunku 75 przedstawiono symulację rozkładu temperatur dla termoelementów TC19–21 umieszczonych na wąskiej ścianie modelu układu wlewowego odlewu.



Rys. 74. Symulacja rozkładu temperatury w czasie krzepnącego stopu AZ91 stygnącego w formie w temperaturze otoczenia zarejestrowana przez termoelementy: TC16–18



Rys. 75. Symulacja rozkładu temperatury w czasie krzepnącego stopu AZ91 stygnącego w formie w temperaturze otoczenia zarejestrowana przez termoelementy: TC19–21

Z wykresów tych wynika, że proces krzepnięcia stopu AZ91 w punkcie pomiarowym TC\_19 rozpoczyna się w 11,9 sekundzie od momentu zalania formy. Uwzględniając czas zalewania formy 4 sekundy, to czas krzepnięcia wynosi 7,9 s. Najpóźniej proces krzepnięcia rozpoczyna się w punkcie pomiarowym TC\_18, którego czas wynosi 20,3 sekundy od momentu zalania. Biorąc pod uwagę czas zalewania 4 s, to czas krzepnięcia rozpoczyna się po czasie 16,3 sekundy.

W wyniku przeprowadzonej symulacji przyjęto, że po zakrzepnięciu 30% objętości stopu w odlewie, możliwe jest rozpoczęcie zanurzania zalanych metalem form ceramicznych w chłodziwie. Wyznaczono jako czas optymalny, czas stygnięcia  $\tau_{st}$  formy w temperaturze otoczenia odpowiednio dla stopu: AM60:  $\tau_{st} = 9$  s, AZ91:  $\tau_{st} = 12,3$  s.

Na podstawie wyznaczonych z symulacji optymalnych czasów do badań, przyjęto następujące czasy  $\tau_{st}$ , po których zanurzano formy w cieczy chłodzącej:

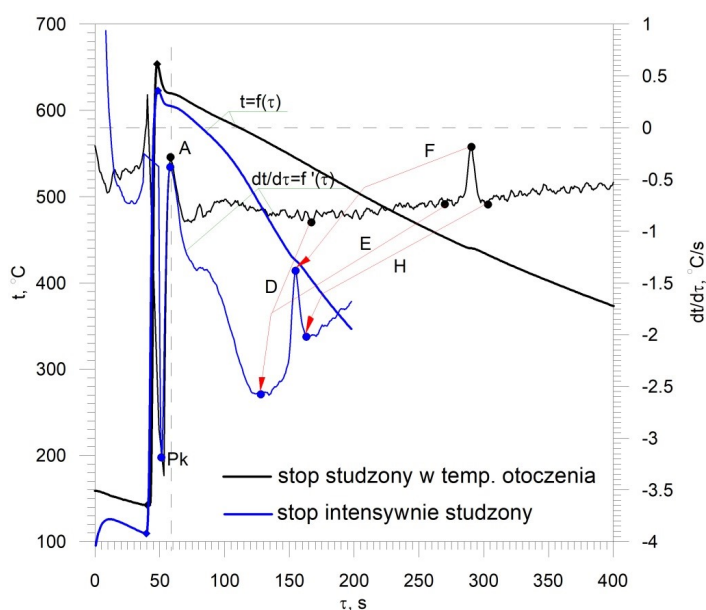
- AM60  $\tau_{st} = 9$  s,
- AZ91  $\tau_{st} = 13$  s.

### 8.3. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne nowo opracowanych stopów magnezu

#### 8.3.1. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stopów na bazie stopu AM60

Wyniki badań wpływu intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne nowo opracowanych stopów na bazie stopu AM60 opublikowano w pracy [124]. Na rysunku 76 przedstawiono reprezentatywne charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$  stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonym w wodnym roztworze Polihartenolu E8.

W tabelach 30 oraz 31 przedstawiono zestawienia ( $\tau$ ,  $dt/d\tau$ ,  $d^2t/d\tau^2$ ) określonych dla charakterystycznych punktów lub odcinków przez niewyznaczonych ( $Z \approx d^2t/d\tau^2$ ) z krzywych ATD dla badanych stopów.



Rys. 76. Charakterystyki ATD stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego [124]

Tabela 30. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z \approx (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia [124]

Punkt	$\tau, s$	$t, ^\circ C$	$dt/d\tau, ^\circ C/s$	$d^2t/d\tau^2, ^\circ C/s^2$	$Z \approx d^2t/d\tau^2 \cdot 10^{-3}, ^\circ C/s^2$
Pk	50,6	638	-6,06	0,26	585,99
A	58,2	619	-0,28	0,00	212,77
D	167,0	534	-0,91	0,01	-23,25
E	270,1	452	-0,73	-0,02	5,17
F	290,6	440	-0,18	-0,05	99,41
H	303,4	432	-0,74	0,03	5,40

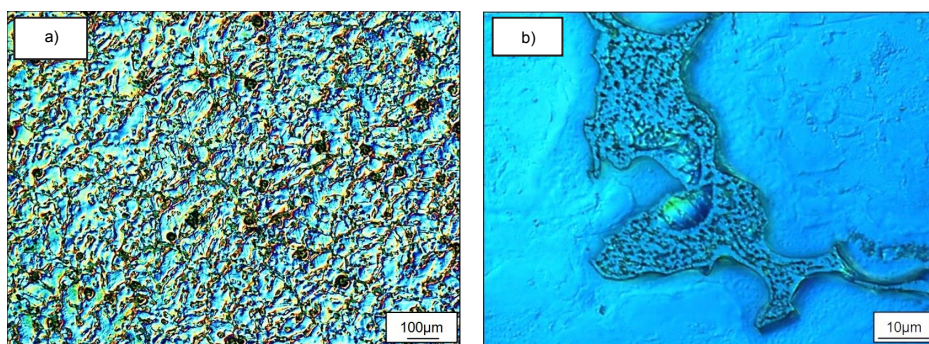
Tabela 31. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z \approx (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ intensywnie studzonego [124]

Punkt	$\tau, s$	$t, ^\circ C$	$dt/d\tau, ^\circ C/s$	$d^2t/d\tau^2, ^\circ C/s^2$	$Z \approx d^2t/d\tau^2 \cdot 10^{-3}, ^\circ C/s^2$
Pk	53,1	615	-3,18	-0,11	569,25
A	60,1	605	-0,38	0,00	137,20
D	129,9	489	-2,57	-0,00	-6,18
E	129,9	489	-2,57	-0,00	-6,18
F	156,8	426	-1,38	-0,02	185,37
H	165,1	411	-2,02	-0,00	5,07

Na krzywej derywacyjnej ( $dt/d\tau$ ) punkty: Pk, D i E wyznaczają efekt cieplny krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w objętości próbника; E–H wyznaczają efekt cieplny krystalizacji eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Po przechłodzeniu stopu poniżej równowagowej temperatury likwidus zarodkują i wzrastają ziarna fazy  $\alpha_{Mg}$  w rzeczywistej temperaturze likwidus  $t_{Pk}$ . Efekt cieplny Pk–A–D obejmuje etap intensywnego zarodkowania i wzrostu fazy  $\alpha_{Mg}$ , którego intensywność maleje na odcinku pomiędzy punktami D i E. Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al, co w konsekwencji prowadzi do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Po przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej równowagowej temperatury przemiany eutektycznej w rzeczywistej temperaturze przemiany  $t_F$  zarodkuje i wzrasta eutektyka  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Stop AM60 z dodatkami zakrzepł w objętości próbnika ATD10C–PŁ w punkcie H. Intensywne studzenie spowodowało zmiany temperatur efektów cieplnych krystalizacji poszczególnych faz międzymetalicznych. Ponadto intensywne studzenie stopu AM60 z dodatkami spowodowało zmiany w kinetyce i dynamice procesów cieplnych w stosunku do stopu stygnącego w temperaturze otoczenia, co w konsekwencji wpłynęło na skrócenie czasu zarodkowania fazy  $\alpha_{Mg}$  oraz wzrostu eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Różnica w czasie krzepnięcia stopu w objętości próbника pomiędzy stopem studzonym w temperaturze otoczenia a stopem intensywnie studzonym wynosi  $\Delta\tau_{Pk-H} = \tau_{Pk-H \text{ temp. otoczenia}} - \tau_{Pk-H \text{ intensywnie studzony}} = (303,4 - 50,6) - (161,1 - 53,1) = 144,8 \text{ s}$ , z czego czas krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  uległ skróceniu  $\Delta\tau_{Pk-E} = \tau_{Pk-E \text{ temp. otoczenia}} - \tau_{Pk-E \text{ intensywnie studzony}} = (270,1 - 50,6) - (129,9 - 53,1) = 142,7 \text{ s}$ , a czas krystalizacji wzrostu eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$   $\Delta\tau_{E-H} = \tau_{E-H \text{ temp. otoczenia}} - \tau_{E-H \text{ intensywnie studzony}} = (303,4 - 270,1) - (165,1 - 129,9) = 1,9 \text{ s}$ .

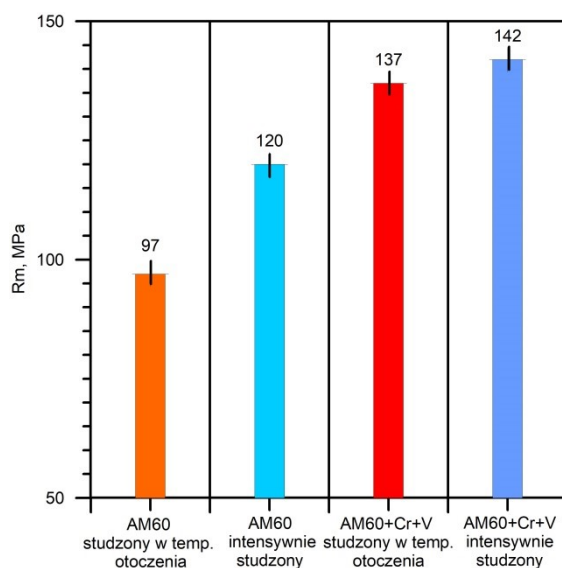
Na rysunku 34 w rozdziale 7.7.3.2.3 przedstawiono mikrostrukturę stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu stygnącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia. Mikrostruktura stopu złożona jest z faz:  $\alpha_{Mg}$  oraz eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ , typ  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$  ( $Mg_{9,51}Mn_{5,78}V_{1,10}Cr_{0,80}Si_{0,80}Al_{12,00}$ ). Na rysunku 77 (a, b) przedstawiono mikrostrukturę stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu intensywnie studzonego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia. Mikrostruktura stopu złożona jest z faz:  $\alpha_{Mg}$  oraz eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$  oraz faz pochodzących od wprowadzonych dodatków. Intensywne studzenie spowodowało rozdrobnienie pierwotnej fazy  $\alpha_{Mg}$ , rozdrobnienie masywnych wydzieli  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$  oraz rozdrobnienie eutektyki  $\alpha + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$  w wydzieleniach fazy  $\gamma$ .





Rys. 77. Mikrostruktura stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepnącego w intensywnie studzonym ceramicznym próbniku ATD [124]

Rozdrobnienie mikrostruktury wpłynęło na właściwości mechaniczne badanych stopów. Na rysunku 78 przedstawiono wykres wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  stopu wyjściowego AM60 oraz AM60 z dodatkami chromu i wanadu studzonego w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego w wodnym roztworze polihartenolu.



Rys. 78. Wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  stopu AM60 oraz AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepnącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego

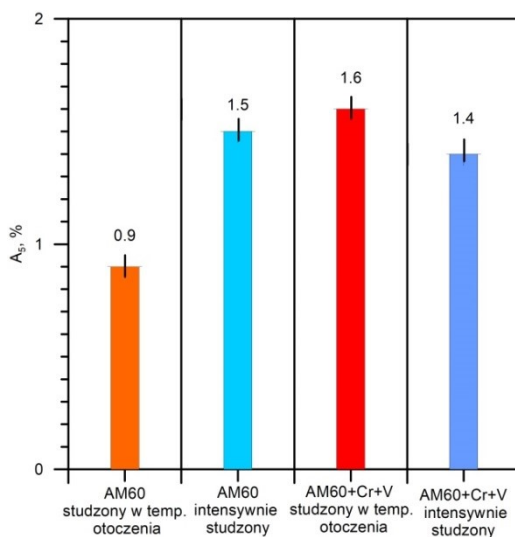
Z przedstawionego na rysunku 78 wykresu wynika, że intensywne studzenie stopu wyjściowego AM60 spowodowało wzrost wytrzymałości na rozciąganie o 23 MPa w stosunku do stopu studzonego w temperaturze otoczenia, co stanowi



wzrost wytrzymałości na rozciąganie odlewu o około 23%. Wpływ chromu i wanadu na właściwości mechaniczne stopu AM60 opisano w rozdziale 7.7.3.1, w którym przedstawiono, że wprowadzenie chromu w ilości 0,1% oraz wanadu w ilości 0,1% spowodowało wzrost wytrzymałości na rozciąganie odlewu ze stopu z dodatkami w stosunku do stopu wyjściowego AM60 studzonego w temperaturze otoczenia o około 41%. Intensywne studzenie stopu AM60 z dodatkiem chromu i wanadu spowodowało podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie odlewu o 4% (5 MPa).

W stosunku do stopu wyjściowego AM60 studzonego w temperaturze otoczenia, którego wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  wynosi 97 MPa, wprowadzenie dodatków stopowych chromu i wanadu oraz intensywne studzenie spowodowało wzrost wytrzymałości na rozciąganie odlewu o około 47%.

Na rysunku 79 przedstawiono wykres wydłużenia  $A_5$  stopu wyjściowego AM60 oraz AM60 z dodatkami chromu i wanadu studzonego w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego w wodnym roztworze polihartenolu.

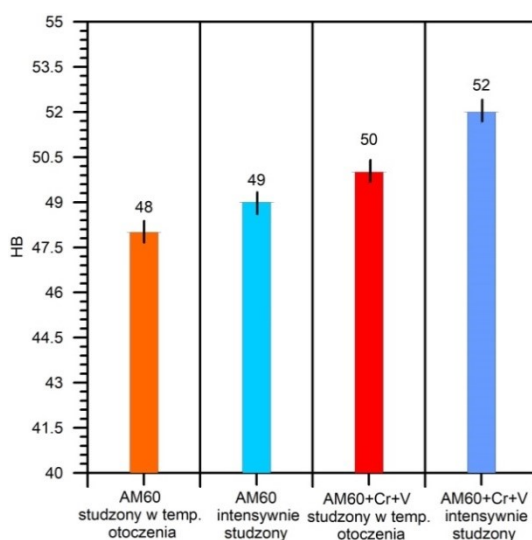


Rys. 79. Wydłużenie  $A_5$  stopu AM60 oraz AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepnącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego

Z przedstawionego na rysunku 79 wykresu wynika, że intensywne studzenie stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr oraz 0,1% V spowodowało zmniejszenie wydłużenia  $A_5$  o 0,2%, co stanowi spadek wydłużenia odlewu o około 12%. Zmniejszenie wartości wydłużenia może być spowodowane rozdrobnieniem

w mikrostrukturze twardych i kruchych faz pochodzących od wprowadzonych dodatków. W stosunku do stopu wyjściowego AM60, którego wydłużenie  $A_5$  wynosi 0,9% wprowadzenie dodatków stopowych oraz intensywne studzenie spowodowało wzrost wydłużenia odlewu o około 55%.

Na rysunku 80 przedstawiono rozkład twardości HB stopów AM60 z dodatkami chromu i wanadu studzonego w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego w wodnym roztworze polihartenolu.



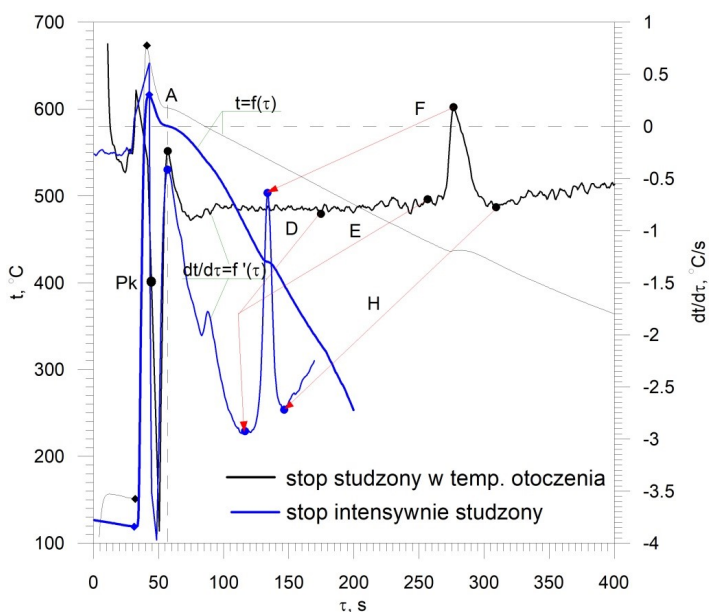
Rys. 80. Twardość HB stopu AM60 oraz AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepnącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego

Z przedstawionego na rysunku 80 wykresu rozkładu twardości HB wynika, że intensywne studzenie stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu spowodowało wzrost twardości HB o około 3,8%. W odniesieniu do stopu wyjściowego AM60, którego twardość HB wynosi 48 wprowadzenie chromu i wanadu oraz intensywne studzenie spowodowało wzrost twardości odlewu o około 8%.

### 8.3.2. Wpływ intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stopów na bazie stopu AZ91

Wyniki badań wpływu intensywnego studzenia na charakterystyki ATD, mikrostrukturę i właściwości mechaniczne nowo opracowanych stopów na bazie stopu AZ91 opublikowano w pracy [125]. Na rysunku 81 przedstawiono reprezentatywne charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$  stopu AZ91 z dodatkami

chromu krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonym w wodnym roztworze Polihartenolu E8.



Rys. 81. Charakterystyki ATD stopu AZ91 z dodatkiem chromu krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego [125]

W tabelach 32 oraz 33 przedstawiono zestawienia ( $\tau$ ,  $dt/d\tau$ ,  $d^2t/d\tau^2$ ) określone dla charakterystycznych punktów lub odcinków przez nie wyznaczonych ( $Z \approx d^2t/d\tau^2$ ) z krzywych ATD dla badanych stopów.

Tabela 32. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  $Z \approx (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AZ91 z dodatkiem chromu stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia [125]

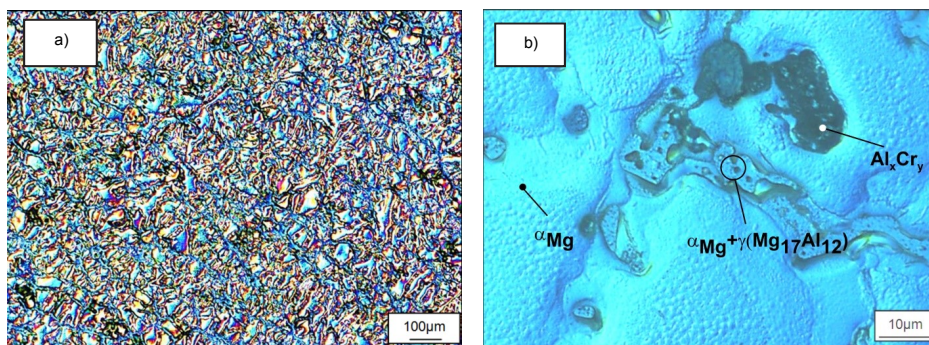
Punkt	$\tau$ , s	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s	$d^2t/d\tau^2$ , °C/s <sup>2</sup>	$Z \approx d^2t/d\tau^2 \cdot 10^{-3}$ , °C/s <sup>2</sup>
Pk	43,5	653	-7,85	-3,52	576,69
A	56,9	601	-0,23	0,22	144,17
D	174,7	510	-0,83	0,00	-10,43
E	256,6	447	-0,69	0,00	3,85
F	276,4	436	0,18	0,02	152,54
H	309,1	422	-0,77	-0,00	2,08

Tabela 33. Punkty charakterystyki ATD:  $t = f(\tau)$ ,  $dt/d\tau = f'(\tau)$ ,  $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ ,  
 $Z \approx (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$  dla stopu AZ91 z dodatkiem chromu stygnącego  
w próbniku ATD10C-PŁ intensywnie studzonego [125]

Punkt	$\tau$ , s	$t$ , °C	$dt/d\tau$ , °C/s	$d^2t/d\tau^2$ , °C/s <sup>2</sup>	$Z \approx d^2t/d\tau^2 \cdot 10^{-3}$ , °C/s <sup>2</sup>
Pk	46,6	602	-4,39	-0,45	643,55
A	56,8	580	-0,41	0,073	139,52
D	116,4	466	-2,92	0,00	-6,38
E	116,4	466	-2,92	0,00	-6,38
F	133,6	424	-0,63	0,02	288,35
H	146,4	397	-2,71	0,00	20,55

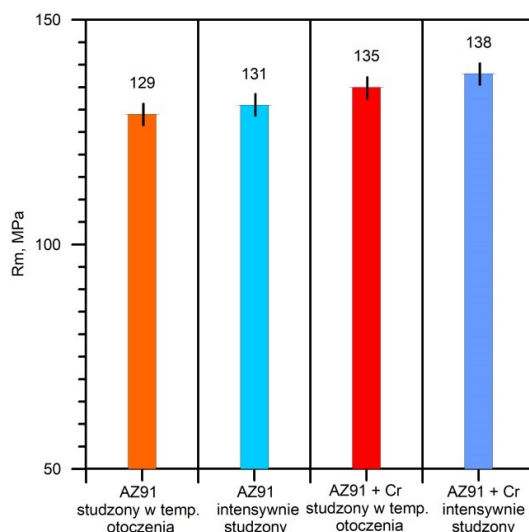
Na krzywej derywacyjnej ( $dt/d\tau$ ) punkty: Pk, D i E wyznaczają efekt cieplny krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w objętości próbника; E–H wyznaczają efekt cieplny krystalizacji eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Po przechłodzeniu metalu poniżej równowagowej temperatury likwidus zarodkują i wzrastają ziarna fazy  $\alpha_{Mg}$  w rzeczywistej temperaturze likwidus  $t_{Pk}$ . Efekt cieplny Pk–A–D obejmuje etap intensywnego zarodkowania i wzrostu fazy  $\alpha_{Mg}$ , którego intensywność maleje na odcinku pomiędzy punktami D i E. Na tym etapie przed frontem krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  w ciekłym stopie powoli wzrasta stężenie Al, co w konsekwencji prowadzi do zarodkowania i wzrostu eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Po przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej równowagowej temperatury przemiany eutektycznej w rzeczywistej temperaturze przemiany  $t_F$  zarodkuje i wzrasta eutektyka  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Stop AZ91 z dodatkiem chromu zakrzepł w objętości próbника ATD10C-PŁ w punkcie H. Intensywne studzenie spowodowało zmiany temperatur efektów cieplnych krystalizacji poszczególnych faz międzymetalicznych. Analogicznie jak w przypadku badanego stopu AM60 z dodatkami, studzenie stopu AZ91 z dodatkiem chromu spowodowało zmiany w kinetyce i dynamice procesów cieplnych w stosunku do stopu stygnącego w temperaturze otoczenia, co w konsekwencji wpłynęło na skrócenie czasu zarodkowania fazy  $\alpha_{Mg}$  oraz wzrostu eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Różnica w czasie krzepnięcia stopu w objętości próbника pomiędzy stopem studzonym w temperaturze otoczenia a stopem intensywnie studzonym wynosi  $\Delta\tau_{Pk-H} = \tau_{Pk-H \text{ temp.otocz.}} - \tau_{Pk-H \text{ intensywnie}} = (309,1-43,5) - (146,4-46,6) = 165,7$  s, z czego czas krystalizacji fazy  $\alpha_{Mg}$  uległ skróceniu  $\Delta\tau_{Pk-E} = \tau_{Pk-E \text{ Pk temp.otocz.}} - \tau_{Pk-E \text{ intensywnie}} = (256,6-43,5) - (116,4-46,6) = 143,3$  s, a czas krystalizacji eutektyki  $\alpha_{Mg} + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$  uległ skróceniu o  $\Delta\tau_{E-H} = \tau_{E-H \text{ temp.otocz.}} - \tau_{E-H \text{ intensywnie}} = (309,1-256,6) - (146,48-116,4) = 22,4$  s.

Na rysunku 44 w rozdziale 7.7.3.3.1 przedstawiono mikrostrukturę stopu AZ91 z dodatkiem chromu studzonego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia. Natomiast na rysunku 82 (a,b) przedstawiono mikrostrukturę stopu AZ91 z dodatkiem chromu intensywnie studzonego w formie ceramicznej. Mikrostruktura stopu złożona jest z faz:  $\alpha_{\text{Mg}}$  + eutektyki  $\alpha_{\text{Mg}}$  +  $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$  oraz fazy  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$  ( $\text{AlCr}_2$ ) pochodzącej od wprowadzonego dodatku stopowego.



Rys. 82. Mikrostruktura stopu AZ91 z dodatkiem chromu krzepnącego w intensywnie studzonym ceramicznym próbniku ATD: a) powiększenie  $\times 100$ , b) powiększenie  $\times 1000$  [125]

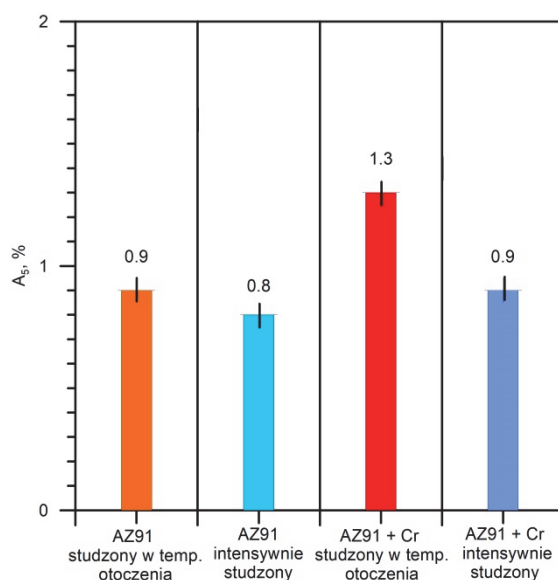
Na rysunku 83 przedstawiono wykres wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  stopu wyjściowego AZ91 oraz AZ91 z dodatkiem chromu studzonego w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego w wodnym roztworze polihartenolu.



Rys. 83. Wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  stopu AZ91, AZ91 z dodatkiem chromu krzepnącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego [125]

Z przedstawionego na rysunku 83 wykresu wynika, że intensywne studzenie stopu wyjściowego AZ91 spowodowało wzrost wytrzymałości na rozciąganie o 2 MPa, co stanowi wzrost wytrzymałości na rozciąganie odlewu o około 1,5%. Intensywne studzenie stopu AZ91 z dodatkiem chromu w odniesieniu do stopu wyjściowego AZ91 studzonego w temperaturze otoczenia spowodowało podwyższenie właściwości mechanicznych odlewu o 9 MPa, co stanowi wzrost wytrzymałości odlewu o 7%.

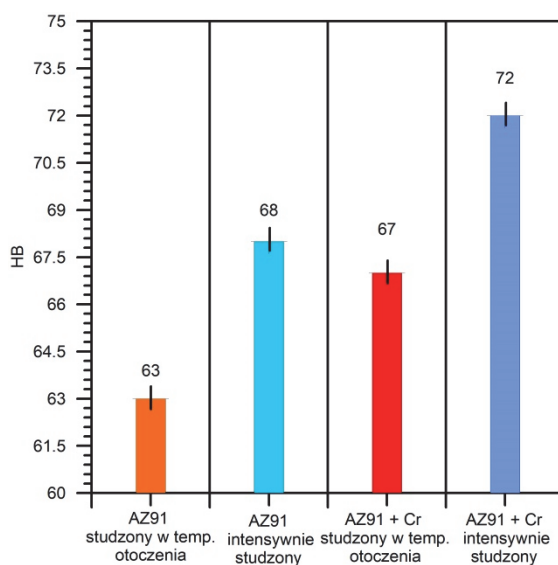
Na rysunku 84 przedstawiono wykres wytrzymałości na rozciąganie  $A_5$  stopu wyjściowego AZ91, AZ91 z dodatkiem chromu studzonych w temperaturze otoczenia oraz stopu AZ91 z dodatkiem chromu intensywnie studzonego w wodnym roztworze Polihartenolu.



Rys. 84. Wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  stopu AZ91, AZ91 z dodatkiem chromu krzepnącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego [125]

Z przedstawionego na rysunku 84 wykresu wynika, że intensywne studzenie stopu wyjściowego AZ91 spowodowało zmniejszenie wydłużenia  $A_5$  o 0,1%, co stanowi spadek wydłużenia odlewu o około 12%. Wprowadzenie dodatku chromu do stopu stygnącego w temperaturze otoczenia spowodowało wzrost wydłużenia  $A_5$  o 0,5%, co stanowi wzrost wartości wydłużenia o 44%. Natomiast intensywne chłodzenie spowodowało spadek wartości wydłużenia  $A_5$  do wartości 0,9%.

Na rysunku 85 przedstawiono rozkład twardości HB stopu wyjściowego AZ91, AZ91 z dodatkiem chromu, studzonych w temperaturze otoczenia oraz stopu AZ91 z dodatkiem chromu intensywnie studzonego w wodnym roztworze Polihartenolu.



Rys. 85. Twardość HB stopu AZ91 z dodatkiem chromu krzepnącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego [125]

Z przedstawionego na rysunku 85 wykresu rozkładu twardości HB wynika, że intensywne studzenie znormalizowanego stopu AZ91 spowodowało wzrost twardości HB o około 3,4%. Podobnie wpłynęło dodanie do stopu AZ91 dodatku chromu. Intensywne studzenie stopu AZ91 z dodatkiem chromu podwyższyło twardość HB o 12% w stosunku do stopu wyjściowego AZ91 studzonego w temperaturze otoczenia. Wpływ intensywnego studzenia stopu AZ91 na mikrostrukturę oraz mikrotwardość opisano w pracy [123]. Intensywne studzenie spowodowało podwyższenie twardości badanych stopów, jednocześnie obniżając plastyczność stopu, o czym świadczy zmniejszenie wartości wydłużenia  $A_5$ .

## 9. WYKORZYSTANIE OPRACOWANEJ TECHNOLOGII ORAZ NOWO OPRACOWANYCH STOPÓW DO WYTWARZANIA ODLEWÓW W WARUNKACH PRZEMYSŁOWYCH

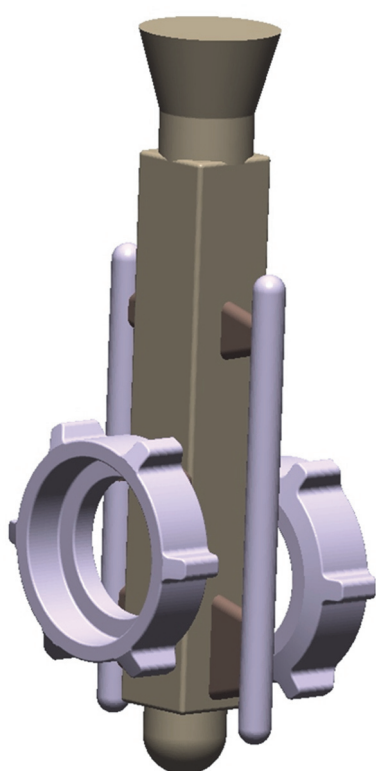
Wyniki badań dotyczące wykonania technologii formy z inhibitorami oraz nowo opracowane stopy magnezu wykorzystano w produkcji odlewów w Spółdzielni Praca „Armatura” w Łodzi. Jako odlewy przemysłowe zostały wykonane odlewy nakrętek do maszynek do mięsa. W celu wyznaczenia dla zadanej geometrii modelu odlewu przemysłowego podstawowych parametrów technologicznych przeprowadzono analizy krzepnięcia i krystalizacji odlewów za pomocą przeprowadzonej symulacji w programie MAGMA 5. Uzyskane wyniki symulacji pozwoliły na określenie czasu, po którym formy zanurzano w cieczy chłodzącej. W programie zdefiniowano właściwości dla stopów magnezu na podstawie danych z bazy systemu MAGMA5:

- stop AM60B oraz stop AZ91,
- czas zalewania formy metalem: 4 s,
- temperatura ciekłego metalu w chwili zalewania: 740°C,
- forma wykonana z tlenku aluminium:  $Al_2O_3$ ,
- temperatura formy ceramicznej: 180°C.

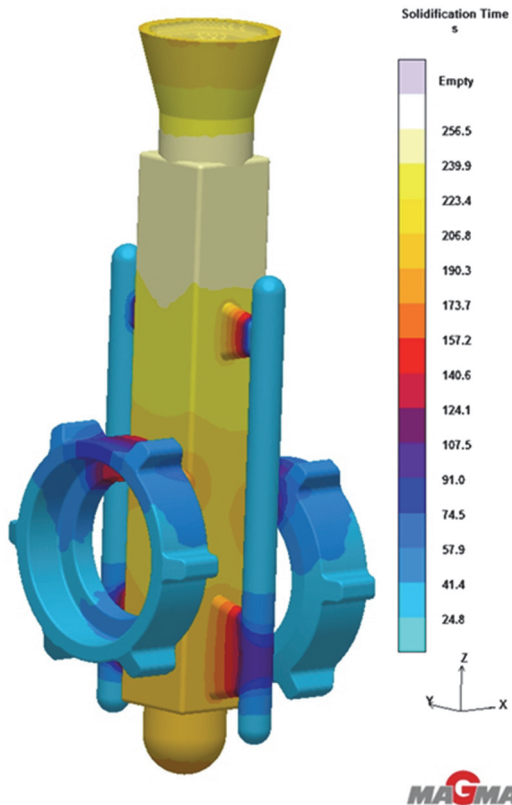
Na rysunku 86 przedstawiono rysunek zaprojektowanego układu wlewowego wraz z odlewami, który przyjęto do przeprowadzenia symulacji. Natomiast na rysunku 87 przedstawiono przykładowe wyniki przeprowadzonych symulacji dla badanych stopów na przykładzie stopu AM60.

Weryfikację przyjętych parametrów technologicznych przeprowadzono wykonując odlewy rzeczywiste w warunkach przemysłowych. Na rysunku 88 (a, b) przedstawiono zdjęcie odlewu nakrętki maszynki do mięsa wykonanego z nowo opracowanego stopu  $AM60 + 0,1\% Cr + 0,1\% V$ . Odlew został poddany obróbce mechanicznej, w trakcie której wykonano gwint w części wewnętrznej oraz poddano go polerowaniu.

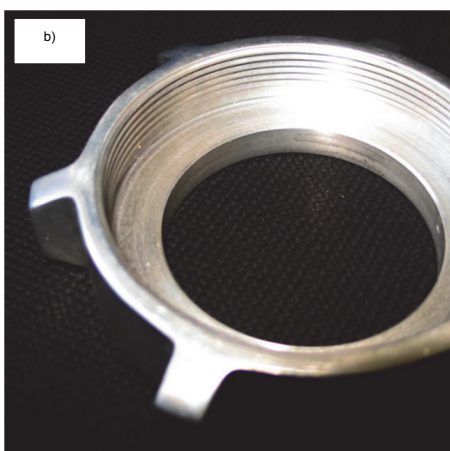
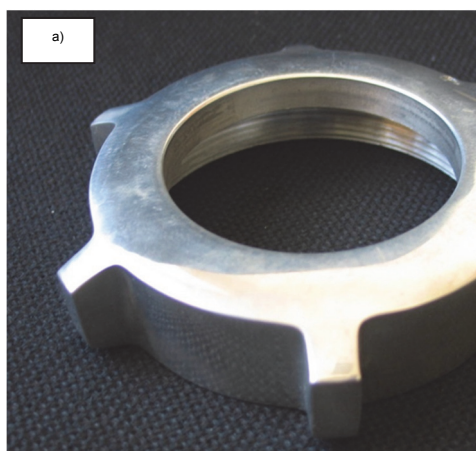




Rys. 86. Model odlewu przemysłowego

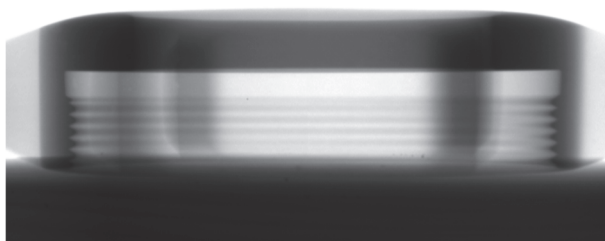


Rys. 87. Czas zakrzepnięcia odlewu przemysłowego



Rys. 88. Odlew przemysłowy po obróbce mechanicznej: a) strona zewnętrzna odlewu, b) strona wewnętrzna odlewu z wykonanym gwintem

Otrzymane odlewy sprawdzono pod kątem zwartości mikrostruktury przy pomocy urządzenia RTG MU200. Na rysunku 89 przedstawiono przykładowe zdjęcie RTG zdrowego odlewu po obróbce mechanicznej, pozbawionego wad powierzchniowych oraz pochodzących od porowatości wodorowej oraz gazowej.



Rys. 89. Zdjęcie RTG odlewu przemysłowego

W załączniku na rysunku 1 przedstawiono list ze Spółdzielni Pracy „Armatura” potwierdzający wdrożenie wyników badań przeprowadzonych w ramach niniejszej monografii. Ponadto w załączniku na rysunku 2 przedstawiono list intencyjny, który otrzymała SP Armatura od swojego klienta potwierdzający wysoką jakość wykonanych odlewów z nowo opracowanych stopów magnezu.

## 10. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań potwierdzające założoną tezę, że istnieje możliwość otrzymania odlewów na części maszyn w formach ceramicznych w technologii wytapianych modeli ze stopów magnezu o podwyższonych właściwościach mechanicznych i tribologicznych w wyniku doboru odpowiedniego składu chemicznego oraz parametrów ich krystalizacji.

Podwyższenie właściwości mechanicznych i tribologicznych znormalizowanych stopów magnezu AM60 oraz AZ91 osiągnięto w wyniku wprowadzania do mikrostruktury nowych pierwiastków, którymi były chrom i wanad oraz na skutek intensywnego studzenia form ceramicznych w wodnym roztworze Polihartenolu E8.

W celu uzyskania dobrych jakościowo odlewów o wysokiej jakości powierzchni opracowano technologię wytwarzania samonośnych form ceramicznych z odpowiednio dobranymi i naniesionymi inhibitorami. W pracy zaproponowano innowacyjne rozwiązanie nanoszenia inhibitorów w odniesieniu do powszechnie stosowanych, które polega na nanoszeniu inhibitorów w postaci wodnego nasyconego roztworu  $\text{KBF}_4$  i  $\text{H}_3\text{BO}_3$  na wewnętrzne ściany wystudzonej formy, po wcześniej przeprowadzonej obróbce wygrzewania. Wprowadzenie inhibitorów w taki sposób powoduje, że w trakcie zalewania formy ciekłym stopem magnezu ulegają one dehydratacji. Pod wpływem wysokiej temperatury następuje ich rozpad, w konsekwencji którego powstaje cienka gazowa warstwa ochronna na granicy ciekły stop–forma, niedopuszczająca do reakcji ciekłego stopu z materiałem formy. Otrzymane w tak przygotowanych formach ceramicznych odlewy ze stopów magnezu charakteryzują się jednorodnością powierzchni zewnętrznej o niskiej chropowatości.

Proces tworzenia się mikrostruktury dla nowo opracowanych stopów magnezu zawierających pierwiastki wysokotopliwe (chrom i wanad) ze stanu ciekłego opisano z wykorzystaniem analizy termiczno-derywacyjnej (ATD). Z przeprowadzonych badań wynika, że chrom wprowadzony pojedynczo do obu gatunków stopów magnezu tworzy nierównowagowe fazy międzymetaliczne z aluminium typu  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$  ( $\text{AlCr}_2$ ,  $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ ). Stwierdzono również, że chrom pojedynczo wprowadzony do stopów magnezu nie tworzy z magnezem roztworów ciągłych, jak również faz międzymetalicznych. Natomiast wanad wprowadzony pojedynczo do stopów AM60 wpływa na powstawanie nowych nierównowagowych faz typu  $(\text{M})_{17}\text{Al}_{12}$ , gdzie  $\text{M} = \{\text{V}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Si}\}$ . Wykryto, że wprowadzony pojedynczo

do stopu AZ91 tworzy nowe niemożliwe do identyfikacji nierównowagowe fazy międzymetaliczne typu  $MM\_V$ , gdzie  $MM\_V = \{Mg, Al, V, Mn\}$  oraz fazy alumiiniowo-wanadowe  $Al_xV_y$  ( $Al_3V$ ,  $Al_8V_5$ ). Wprowadzenie równoczesne chromu i wanadu do stopu AM60 wpływa na powstawanie nowych nieznananych faz międzymetalicznych z magnezem typu  $(M)_{17}Al_{12}$ , gdzie  $M = \{Mg, Mn, V, Cr, Si\}$  oraz faz alumiiniowo-chromowych  $AlCr_2$  i alumiiniowo-wanadowych  $AlV_3$ . Wprowadzenie równoczesne chromu i wanadu do stopu AZ91 wpływa na tworzenie się nowych nieznananych faz międzymetalicznych typu  $MM\_CrV$ , gdzie  $MM\_CrV = \{Mg, Al, V, Cr, Mn \dots\}$  oraz faz  $AlCr_2$  i  $AlV_3$ . Stwierdzono, że wanad wprowadzony do stopu magnezu z chromem powoduje możliwość tworzenia się faz magnezowych, w których występuje chrom. Uzyskanie nowych faz w mikrostrukturze badanych stopów stanowi o znaczącej oryginalności badań zrealizowanych przez autora.

Na podstawie otrzymanych wyników, krzywych charakterystycznych ATD, przeprowadzonych badań mikrostruktury opracowano model krystalizacji i przemian fazowych w stanie stałym nowo opracowanych stopów. Opracowany model obejmuje rodzaj krystalizujących faz oraz kolejność ich krystalizacji.

Przeprowadzono optymalizację składu chemicznego nowo opracowanych stopów magnezu w funkcji właściwości mechanicznych, która pozwoliła wytypować składy chemiczne nowych stopów magnezu zapewniające ich najwyższe właściwości mechaniczne (wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenie i twardości) oraz właściwości tribologiczne (podwyższonej odporności na zużycie ścierne i adhezyjne). Analiza otrzymanych wyników dowodzi, że wprowadzenie do stopu AM60 dodatków stopowych w ilości 0,1% chromu oraz 0,1% wanadu przyczynia się do rozdrobnienia mikrostruktury oraz do tworzenia się złożonej fazy typu  $Mg_{17}Al_{12}$  wzbogaconej o wprowadzone dodatki stopowe, którą zidentyfikowano jako typu  $(M)_{17}Al_{12}$  ( $(MgMnVCrSi)_{17}Al_{12}$ ) oraz faz alumiiniowo-chromowych i alumiiniowo-wanadowych ( $AlCr_2$ ,  $AlV_3$ ). W odniesieniu do stopu znormalizowanego AM60 obecność tych faz spowodowała bardzo wyraźny wzrost wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  o około 41%, wzrost wydłużenia  $A_5$  o około 77%, wzrost twardości HB o około 4%. Ponadto występowanie tych faz wpłynęło na podwyższenie właściwości tribologicznych odpowiednio: wzrost odporności na zużycie ścierne o około 19% i adhezyjne o około 17%. W przypadku stopu AZ91 wprowadzenie dodatku stopowego chromu w ilości 0,1% przyczynia się do rozdrobnienia mikrostruktury oraz do tworzenia się faz typu  $AlCr_2$  oraz  $\alpha Al_8Cr_5$ ,

których obecność w odniesieniu do znormalizowanego stopu AZ91 wpływa na wzrost wytrzymałości na rozciąganie o około 4,5%, wzrost wydłużenia  $A_5$  o około 44,5% i wzrost twardości HB o 3,5%. Obecność tych faz wpływa na podwyższanie właściwości tribologicznych odpowiednio: wzrost odporności na zużycie ścierne o około 50% i adhezyjne o około 20%.

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu intensywnego studzenia nowo opracowanych stopów na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne. Zbadano proces tworzenia się mikrostruktury stopów magnezu w trakcie intensywnego studzenia przy pomocy specjalnie dostosowanego stanowiska do rejestracji ATD stopów intensywnie studzonych.

Intensywne studzenie stopów magnezu powoduje, że mikrostruktura jest bardziej rozdrobniona, zmianom ulega temperatura punktów charakterystycznych ATD oraz znacznie skraca się czas krystalizacji pierwotnej. Jednak w wyniku zastosowania intensywnego chłodzenia nie zmienia się rodzaj oraz kolejność krystalizujących faz, co powoduje, że opracowany przez autora model krystalizacji i przemian fazowych nowo opracowanych stopów magnezu zasadniczo jest zgodny zarówno dla stopów stygnących w temperaturze otoczenia, jak również intensywnie studzonych.

Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie intensywnego studzenia nowo opracowanych stopów wpłynęło na skrócenie czasu krystalizacji pierwotnej stopów o osnowie magnezowej o około 50%, rozdrobnienie pierwotnej fazy  $\alpha_{Mg}$ , rozdrobnienie masywnych wydzieli  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$  oraz rozdrobnienie eutektyki  $\alpha + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Udokumentowano, że intensywne studzenie nowo opracowanych stopów wpływa na wzrost: właściwości wytrzymałościowych  $R_m$ , twardości HB oraz w przypadku stopu AM60 + 0,1% Cr + 0,1%V na wzrost wydłużenia  $A_5$ .

Przeprowadzone w warunkach przemysłowych w odlewni S.P. „Armatura” w Łodzi próby wykonania odlewów produkcyjnych w technologii wytapianych modeli z nowo opracowanych stopów magnezu potwierdziły, że zastosowanie nowych stopów oraz opracowanej technologii ich wytwarzania pozwala uzyskać wysokojakościowe odlewy.

Do najistotniejszych osiągnięć pracy należy zaliczyć:

1. Dobór inhibitorów oraz innowacyjną technologię ich nanoszenia na wewnętrzne ściany form ceramicznych pozwalające uzyskać odlewy ze stopów magnezu charakteryzujące się wysoką jednorodnością powierzchni zewnętrznej o niskiej chropowatości.

2. Nowe stopy magnezu zawierające w swoim składzie pierwiastki wysoko-  
topliwe, które w odniesieniu do znormalizowanych AM60 i AZ91  
charakteryzują się podwyższonymi właściwościami mechanicznymi oraz  
tribologicznymi w stanie lanym.
3. Model krystalizacji i przemian fazowych nowo opracowanych stopów  
magnezu zarówno dla stopów stygnących w temperaturze otoczenia,  
jak również intensywnie studzonych.
4. Wytyczne technologiczne procesu intensywnego studzenia form cera-  
micznych w cieczach polimerowych zapewniające uzyskanie odlewów  
charakteryzujących się znacznie wyższymi właściwościami mechanicznymi.
5. Weryfikację otrzymanych wyników badań w produkcji odlewów w warun-  
kach przemysłowych z nowo opracowanych stopów magnezu w formach  
ceramicznych w technologii wytapianych modeli, potwierdzającą ich  
wysoką jakość.

## 11. WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie uzyskanych wyników z przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. naniesienie inhibitorów stałych w postaci wodnego roztworu nasyconego  $\text{KBF}_4$  i  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , po wypaleniu formy na jej wewnętrzne powierzchnie kształtujące odlew, pozwala na uzyskanie odlewów pozbawionych wad powierzchniowych, pochodzących od reakcji przebiegającej na granicy ciekły stop – forma ceramiczna,
2. wprowadzenie pojedynczo do stopów magnezu AM60 dodatków chromu na drodze dyfuzyjnego rozpuszczania zaprawy  $\text{AlCr15}$  sprzyja tworzeniu się wyłącznie faz międzymetalicznych aluminiumo-chromowych  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$ , np. typu:  $\text{AlCr}_2$ ,
3. wprowadzenie pojedynczo do stopów magnezu AZ91 dodatków chromu na drodze dyfuzyjnego rozpuszczania zaprawy  $\text{AlCr15}$  sprzyja tworzeniu się wyłącznie faz międzymetalicznych aluminiumo-chromowych  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$ , np. typu:  $\text{AlCr}_2$ ,  $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ ,
4. wprowadzenie pojedynczo do stopów magnezu AM60 dodatku wanadu na drodze dyfuzyjnego rozpuszczania zaprawy  $\text{AlV10}$  sprzyja tworzeniu się w mikrostrukturze zbliżonej do eutektycznej międzymetalicznej nierównowagowej fazy pochodzącej od wprowadzonego dodatku wanadu typu  $(\text{M})_{17}\text{Al}_{12}$ , gdzie  $\text{M} = \{\text{V}, \text{Mn}, \text{Mg}, \dots\}$ ,
5. wprowadzenie pojedynczo do stopów magnezu AZ91 dodatku wanadu na drodze dyfuzyjnego rozpuszczania zaprawy  $\text{AlV10}$  sprzyja tworzeniu się faz międzymetalicznych aluminiumo-wanadowych  $\text{Al}_x\text{V}_y$ , np. typu:  $\text{AlV}_3$ ,  $\text{Al}_8\text{V}_5$  oraz nieznanej nierównowagowej międzymetalicznej fazy  $\text{MM}_x\text{V}$  (gdzie  $\text{MM}_x\text{V} = \{\text{Mg}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Si}\}$ ),
6. wprowadzenie do stopu magnezu AM60 zarówno chromu, jak i wanadu wpływa na tworzenie się międzymetalicznych faz  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$  ( $\text{AlCr}_2$ ),  $\text{Al}_x\text{V}_y$  ( $\text{AlV}_3$ ) oraz  $(\text{M})_{17}\text{Al}_{12}$  (gdzie  $\text{M} = \{\text{Mg}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Si}\}$ ),
7. wprowadzenie do stopu magnezu AZ91 zarówno chromu, jak i wanadu wpływa na tworzenie się międzymetalicznych faz  $\text{Al}_x\text{Cr}_y$  ( $\text{AlCr}_2$ ),  $\text{Al}_x\text{V}_y$  ( $\text{AlV}_3$ ) oraz faz typu  $\text{MM}_x\text{CrV}$  (gdzie  $\text{MM}_x\text{CrV} = \{\text{Al}, \text{V}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Si}\}$  lub  $\{\text{Mg}, \text{Al}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Si}, \text{Zn}\}$  lub  $\{\text{VSiMgCrMnAl}\}$ ),

8. wprowadzenie do stopu AM60 dodatków stopowych chromu i wanadu w ilości po 0,1% spowodowało w stosunku do znormalizowanego stopu AM60 zmianę mikrostruktury stopu, co w konsekwencji doprowadziło do:
  - podwyższenia właściwości mechanicznych ( $R_m$ ,  $A_5$ , HB),
  - podwyższenia właściwości tribologicznych, takich jak odporność na zużycie ścierne i adhezyjne,
9. wprowadzenie do stopu AZ91 dodatku stopowego chromu w ilości 0,1% w stosunku do znormalizowanego stopu AZ91 spowodowało zmianę mikrostruktury stopu, co w konsekwencji doprowadziło do:
  - podwyższenia właściwości mechanicznych ( $R_m$ ,  $A_5$ , HB),
  - podwyższenia właściwości tribologicznych, takich jak odporność na zużycie ścierne i adhezyjne,
10. zastosowanie intensywnego studzenia nowo opracowanych stopów z dodatkami stopowymi chromu lub/i wanadu wpływa na:
  - znaczące skrócenie czasu krystalizacji pierwotnej stopów o osnowie magnezowej w stosunku do stopów stygnących w temperaturze otoczenia,
  - rozdrobnienie pierwotnej fazy  $\alpha_{Mg}$ , rozdrobnienie masywnych wydzieliń  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$  oraz rozdrobnienie eutektyki  $\alpha + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$  w wydzieleniach fazy  $\gamma$ , co wpłynęło na:
    - w przypadku stopu AM60 z dodatkiem chromu i wanadu podwyższenie właściwości mechanicznych ( $R_m$ ,  $A_5$ , HB),
    - w przypadku stopu AZ91 z dodatkiem chromu podwyższenie właściwości mechanicznych ( $R_m$ , HB).









## ZAŁĄCZNIKI

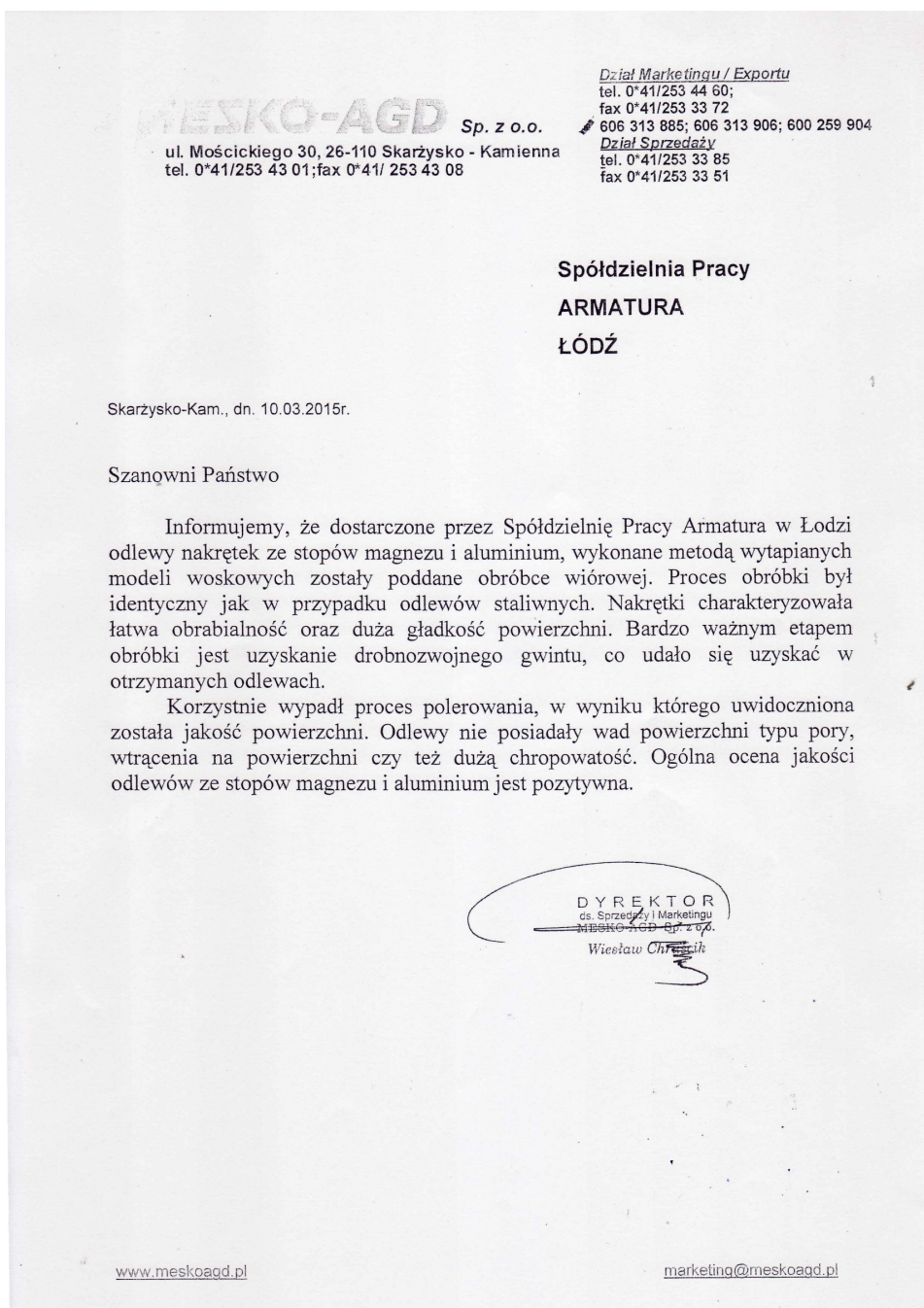
Spis rysunków:

Rysunek 1. Skan dokumentu potwierdzającego wdrożenie w SP Armatura do działalności przemysłowej nowo opracowanych stopów na osnowie magnezu

Rysunek 2. Skan dokumentu list intencyjny, który otrzymała SP Armatura od swojego klienta potwierdzający wysoką jakość wykonanych odlewów z nowo opracowanych stopów magnezu

		ROK ZAŁOŻENIA 1950
 12 100 19930 TMS   12 104 19930 TMS   ARMATURA PRZEMYSŁOWA INDUSTRIAL FITTINGS   ODLEWY STALIWNE MOSIĘŻNE ALUMINIOWE CASTINGS CAST STEEL BRAZEN ALUMINIUM	<p style="text-align: right;">Łódź, dnia 30 sierpnia 2017 roku</p> <p style="text-align: right;"><b>Dr. inż. Cezary Rapiejko</b></p> <p style="text-align: right;">Politechnika Łódzka, Katedra Technologii Materiałowych i Systemów Produkcji Ul. Stefanowskiego 1/15 90-924 Łódź</p> <p>Szanowny Panie Doktorze,</p> <p>Informujemy Pana o wdrożeniu do naszej działalności odlewniczej opracowanych przez Pana oraz pracowników Katedry Technologii Materiałowych i Systemów Produkcji Politechniki Łódzkiej stopów metali lekkich typu AZ91 z dodatkiem 0,1%Cr oraz AM60 z dodatkami 0,1%Cr i 0,1%V.</p> <p>Z wyżej wymienionych stopów, które opracowano w ramach realizacji projektu pt. „Opracowanie innowacyjnych technologii wytwarzania złożonych konstrukcyjnie, wysokojakościowych odlewów precyzyjnych ze stopów metali lekkich” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w Programie Badań Stosowanych (PBS) – nr umowy: PBS1/A5/9/2012 – wykonano dla naszego Klienta części do maszynek do mięsa wprowadzanych na rynki zarówno krajowy, jak i zagraniczne. Klient potwierdził, że zastosowane materiały charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, a przede wszystkim znacznie niższą masą od powszechnie stosowanych (stopów aluminium). W załączniku przesyłamy rekomendację naszego klienta.</p> <p style="text-align: right;">Z wyrazami szacunku</p> <p style="text-align: right;">KIEROWNIK OGÓLNY Spółdzielnia Pracy "ARMATURA" PREZES ZARZĄDU <i>mgr Janusz Marćiniak</i></p>	
NIP: 724-000-11-90 REGON: 000414977 KRS 0000075406	91-210 ŁÓDŹ UL. DUNSKA 23 BANK SPÓŁDZIELCZY W GOSTYNINIE 49 9012 0004 0006 8202 2001 0002 www.armatura.lodz.pl e-mail: biuro@armatura.lodz.pl	TEL +48 42 253 67 01 FAX +48 42 253 67 00

Rysunek 1. Skan dokumentu potwierdzającego wdrożenie w SP Armatura do działalności przemysłowej nowo opracowanych stopów na osnwie magnezu



Rysunek 2. Skan dokumentu – list intencyjny, który otrzymała SP Armatura od swojego klienta potwierdzający wysoką jakość wykonanych odlewów z nowo opracowanych stopów magnezu

## Literatura

1. **Helms H., Lambrecht U.** (2005). Energy savings by light-weighting for European articulated trucks. Final report for the European Aluminium Association. Institute for Energy and Environmental Research, Heidelberg.
2. Decyzja Komisji 2010/778/UE z 15 grudnia 2010 r. zmieniająca decyzję 2006/944/WE ustalającą odpowiednie poziomy emisji przyznane Wspólnocie i każdemu z jej państw członkowskich w ramach Protokołu z Kioto na mocy decyzji Rady 2002/358/ WE (Dz.U UE L332 z 16.12.2010).
3. Krajowy Program Ochrony Powietrza do Roku 2020 (z perspektywą do 2030), Ministerstwo Środowiska Departament Ochrony Powietrza, Warszawa 2015.
4. **Nozawa R., Morita Y., Shimizu M.** (1994). Effects of engine downsizing on friction losses and fuel economy. *Tribology International*, 27 (1), s. 31-37.
5. **Crolla D. Foster D.E., Kabayashi T., Vaughan N.** (2015). Encyclopedia of Automotive Engineering, Wiley, John Wiley & Sons, New York, USA.
6. **Romagnoli A., Wan-Salim W.S.-I., Gurunathan B.A., Martinez-Botas R.F., Turner J.W.G., Luard N., Jackson R., Matteucci L., Copeland C., Akehurst S., Lewis A.G.J., Brace C.J.** (2014). Assessment of supercharging boosting component for heavily downsized gasoline engines, wydane w *11th International Conference on Turbochargers and Turbocharging*, ed. Ibaraki S., Van den Braembussche R., Verstraete T., Alsalihi Z., Sugimoto K., Tomita I., Woodhead Publishing – Elsevier, s. 13-26.
7. **Ghassemieh E.** (2011). Materials in Automotive Application, wydane w *State of the Art and Prospects New Trends and Developments in Automotive Industry*, ed. Chiaberge M., IN-TECH, Chorzow, s. 365-394.
8. **Fleming S.** (2012). An Overview of Magnesium based Alloys for Aerospace and Automotive Applications, A Project report submitted for Master of Engineering In Mechanical Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute, Hartford, CT, Dostępny w Internecie: <http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/SPR/Fleming-FinalReport.pdf>.
9. **Ostrovsky I., Henn Y.** (2007). Present State and Future of Magnesium Application in Aerospace Industry, wydane w *New Challenges in Aeronautics*, ASTEC'07, Moscow.
10. **Czerwinski F.** (2014). Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications. *Corrosion Science*, 86, s. 1-16.
11. **Musfirah A.H., Jaharah A.G.** (2012). Magnesium and Aluminum Alloys in Automotive Industry. *Journal of Applied Sciences Research*, 8 (9), s. 4865-4875.
12. **Joost W.J., Krajewski P.E.** (2017). Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications. *Scripta Materialia*, 128, s. 107-112.
13. **Fink R., Frech O.** (2003). Die-Casting Magnesium, wydane w *Magnesium – Alloys and Technology*, ed. Kainer K.U., Wiley-VH, Weinheim, Germany, s. 1-23.

14. Research in China, China Magnesium and Magnesium Alloy Industry Report, 2012-2015, Dostępny w Internecie: <http://www.researchinchina.com/Htmls/Report/2013/6633.html>.
15. **Kainer K.U.** (2003). The Current State of Technology and Potential for further Development of Magnesium Applications, wydane w *Magnesium – Alloys and Technology*, ed. Kainer K.U., Willey–VH, Weinheim, Germany, s. 1-23.
16. **Landkof B.** (2006). Magnesium applications in aerospace and electronic industries wydane w *Magnesium Alloys and Their Applications*, ed. Kainer K. U., Wiley–VCH Verlag, GmbH, Berlin, s. 168-172.
17. **Dobrzański L.A., Tański T., Dobrzańska–Danikiewicz A. D., Król M., Malara S., Domagała–Dubiel J.** (2012). Struktura i własności stopów Mg–Al–Zn. *Open Access Library*, 5 (11), s. 11-25.
18. **Dobrzański L.A.** (2001). Zasady doboru materiałów inżynierskich, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
19. **Luo, A. A.** (2004). Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications. *International Materials Reviews*. 49 (1), s. 13-30.
20. **Polmear L.J.** (1999). Grades and Alloys, wydane w *Magnesium and Magnesium Alloys* ed. Avedesian M.M., Baker H., ASM Speciality Handbook, ASM International, Materials Park, OH, USA, s. 12-25.
21. **Trojanová Z., Donič T., Lukáč P., Paľček P., Chalupová M., Tillová E., Bašťovanský R.** (2014). Tensile and fracture properties of an Mg–RE–Zn alloy at elevated temperatures. *Journal of Rare Earths*, 23 (6) s. 564-572.
22. **Wanga S.D., xub D.K., Chenc x.B., Hanb E.H., Dong C.** (2015). Effect of heat treatment on the corrosion resistance and mechanical properties of an as–forged Mg–Zn–Y–Zr alloy. *Corrosion Science*, 92 s. 228-236.
23. MAG TECH 1: Magnesium alloys and processing technologies for lightweight transport applications – a mission to Europe, REPORT OF A DTI GLOBAL WATCH MISSION SEPTEMBER/OCTOBER 2004, Dostępny w Internecie: [http://www.improve.it/metro/file.php?file = /1/Papers/Aluminium\\_and\\_Magnesium\\_Foundry\\_Alloys/mg.pdf](http://www.improve.it/metro/file.php?file = /1/Papers/Aluminium_and_Magnesium_Foundry_Alloys/mg.pdf).
24. **Mordike B.L., Ebert T.** (2001), Magnesium: properties–applications–potential. *Materials Science and Engineering A*, 302, s. 37-45.
25. **Rossouwa D., Langeliera B., Sculliona A., Danaieb M., Botton G.A.** (2016). Multivariate–aided mapping of rare-earth partitioning in a wrought magnesium alloy. *Scripta Materialia*, 124, s. 174-178.
26. **Lü Z., Zhou J., Sun Z.M., Chen R.S.** (2013). Effect of rare earth elements on the structures and mechanical properties of magnesium alloys. *Chinese Science Bulletin*, 58, s. 816-820.
27. **Mang T., Bobzin K., Bartels T.** (2010). Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication, Willey–VH, Weinheim, Germany.

28. **Mathieu S., Rapin C., Steinmetz J., Steinmetz P.** (2003). A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys. *Corrosion Science*, 45, s. 2741-2755.
29. **Dobrzański L.A., Tański T., Domagała J.** (2007). Microstructure analysis of MCMgAl16Zn1, MCMgAl8Zn1, MCMgAl4Zn1 magnesium cast alloy. *Archives of Foundry Engineering*, 7(4), s. 33-38.
30. **Qiao Z., Shi Z., Hort N., Zainal Abidin N.I., Atrens A.** (2012). Corrosion behaviour of a nominally high purity Mg ingot produced by permanent mould direct chill casting. *Corrosion Science*, 61, s. 185-207.
31. **Zheng Y.** (2015). *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York.
32. **Cao F., Song G.L., Atrens A.** (2016). Corrosion and passivation of magnesium alloys. *Corrosion Science*, 111, s. 835-845.
33. Polska Norma PN-EN 1753:2001, Magnez i stopy magnezu, Gąski i odlewy ze stopów magnezu.
34. **Dobrzański L.A.** (2006). *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, WNT, wydanie II zmienione i uzupełnione, Warszawa.
35. **Slooff F.A., Zhou J., Duszczek J., Katgerman L.** (2008). Strain-dependent constitutive analysis of three wrought Mg–Al–Zn alloys. *Journal of Materials Science*, 43(22), s. 7165-7170.
36. **Kaufmann H., Uggowitzer P.J.** (2007). *Metallurgy and Processing of High-Integrity Light Metal Pressure Castings*, Fachverlag Schiele & Schön, Berlin.
37. **Persaud-Sharma D., McGoron A.** (2011). Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications. *Journal of Biomimetics, Biomaterials, and Tissue Engineering*, 12, s. 25-39.
38. **Hu H., Nie x., Ma Y.** (2014). Corrosion and surface treatment of magnesium alloys wydane w *Magnesium Alloys – Properties in Solid and Liquid States* ed. Czerwinski F., IN-TECH, Chorwacja, s. 67-108.
39. Magnesium Alloys Encyclopedia, Metallurgy of Magnesium Alloy, Dostępny w Internecie: <http://www.magnesium.com/w3/data-bank/article.php?mgw=7&magnesium=183>
40. **Gandel D.S., Birbilis N., Easton M.A., Gibson M.A.** (2011). The Influence of Mn on the Corrosion of Al-Free Mg-Alloys, 18th International Corrosion Congress 2011, *Proceedings of a meeting held*, 2, s. 1009-1018, Australia.
41. **Gandel D.S., Easton M.A., Gibson M.A., Birbilis N.** (2013). Influence of Mn and Zr on the Corrosion of Al-Free Mg Alloys: Part 2—Impact of Mn and Zr on Mg Alloy Electrochemistry and Corrosion. *CORROSION*, 69 (8), s. 744-751.
42. **Górny Z., Sobczak J.** (2005). *Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych*. ZA-PIS, Kraków.
43. **Białobrzęski A., Saja K., Hubner K.** (2007). Ultralight Magnesium–Lithium Alloys. *Archives of Foundry Engineering*, 7 (3), s. 11-16.



44. **xiaoqin Z., Qudong W., Yizhen L., Yanping Z., Wenjiang D., Yunhu Z.** (2001). Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 112 (1), s. 17-23.
45. **Luo A.A., Fu P., Peng L., Kang X., Li Z., Zhu T.** (2012). Solidification Microstructure and Mechanical Properties of Cast Magnesium–Aluminum–Tin Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43 s. 360-368.
46. **Jianga M.G., Yana H., Gaoc L., Chena R.S.** (2015). Microstructural evolution of Mg–7Al–2Sn Mg alloy during multi-directional impact forging. *Journal of Magnesium and Alloys*, 3 (3), s. 180-187.
47. **Qian Ma, Das A.** (2006). Grain refinement of magnesium alloys by zirconium: Formation of equiaxed grains. *Scripta Materialia*, 54, s. 881-886.
48. **Vinotha D., Raghukandan K., Pillai U.T., Pai B.C.** (2009). Grain refining mechanisms in magnesium alloys – An overview. *Transactions of The Indian Institute of Metals*, 62 (6), s. 521–532.
49. **Zhang Y., Zeng X., Liu L., Lu C., Zhou H., Li Q., Zhu Y.** (2004). Effects of Yttrium on Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Extruded Mg–Zn–Y–Zr Alloys. *Materials Science and Engineering A*, 373 s. 320–327.
50. **xu D.K., Tang W.N., Liu L., Xu Y.B., Han E.H.** (2007). Effect of Y concentration on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg–Zn–Y–Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 432, (1-2), s. 129-134.
51. **Liu L., Chen X., Pan F., Wang Z., Liu W., Cao P., Yan T., Xu X.** (2015). Effect of Y and Ce additions on microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Zr alloys. *Materials Science and Engineering A*, 644, s. 247-253.
52. **Mordike B.L.** (2002). Creep-resistant magnesium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 324, s. 103-112.
53. **Son H.T., Lee J.S., Kang C.S., Bae J.C., Yoshimi K., Maruyama K.** (2008). The effects of yttrium element on microstructure and mechanical properties of Mg–5 mass%Al–3 mass%Ca based alloys fabricated by gravity casting and extrusion process. *Materials Transactions*, 49, s. 945-951.
54. **Yong H., Li R.** (2012). Effects of silicon on mechanical properties of AM60 magnesium alloy. *China Foundry, Research & Development*, 9 (3), s. 244-247.
55. **Žaludová N.** (2005). Mg–RE alloys and their applications. *WDS'05 Proceedings of Contributed Papers*, Part III, MATFYZPRESS s. 643-648.
56. **Braszczyńska-Malik K.N.** (2014). Mg–Al–RE Magnesium Alloys for High-Pressure Die-Casting. *Archives of Foundry Engineering*, 14 (2), s. 49-52.
57. **Smola B., Stuliková I., Buch F., Mordike B.L.** (2002). Structural aspects of high performance Mg alloys design. *Materials Science and Engineering A*, 324,(1-2), s. 113-117.
58. **Song G.L., Atrens A.** (1999). Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 1 (1), s. 12-33.
59. **Zhiyong Y., Yuhua Z., Weili Ch., Jinshan Z., Yinghui W.** (2012). Effect of Cu addition on microstructure and properties of Mg–10Zn–5Al–0.1Sb high zinc magnesium alloy. *China Foundry, Research & Development*, 9 (1), s. 43-47.

60. **Rokhlin L.L.** (2003). *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals: Structure and Properties*, Taylor and Francis, London, New York.
61. **Tong L.B., Zheng M.Y., Cheng L.R., Kamado S., Zhang H.J.** (2013). Effect of extrusion ratio on microstructure, texture and mechanical properties of indirectly extruded Mg–Zn–Ca alloy. *Materials Science and Engineering A*, 569, s. 48-53.
62. **Maeng D.Y., Kim T.S., Lee J.H., Hong S.J., Seo S.K., Chun B.S.** (2000). Microstructure and strength of rapidly solidified and extruded Mg–Zn alloys. *Scripta Materialia*, 43, s. 385-389.
63. **Zhang Q.X., Tong L.B., Cheng L.R., Jiang Z.H., Meng J., Zhang H.J.** (2015). Effect of Ce/La microalloying on microstructural evolution of Mg–Zn–Ca alloy during solution treatment. *Journal of Rare Earths*, 33 (1), s. 70-75.
64. **Kubok K., Lityńska-Dobrzyńska L., Wojewoda-Budka J., Góral A., Dębski A.** (2013). Investigation of structures in as-cast alloys from the Mg–Zn–Ca system. *Archives of Metallurgy and Materials*, 58 (2), s. 329-333.
65. **Aung N.N., Zhou W.** (2010). Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy. *Corrosion Science*, 52 (2), s. 589-594.
66. **Luo A.A.**, (2013). Magnesium casting technology for structural applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 1 (1), s. 2-22.
67. **Matsubara H., Ichige Y., Fujita K., Nishiyama H., Hodouchi K.** (2013). Effect of impurity Fe on corrosion behavior of AM50 and AM60 magnesium alloys. *Corrosion Science*, 66, s. 203-210.
68. **Takei R., Fukuda H., Imai H., Utneda J., Kondoh K.** (2016). Corrosion Phenomenon Evaluation of Mg Alloys Using Surface Potential Difference Measured by SKPFM wydane w *Essential Readings in Magnesium Technology*, ed. Mathaudhu, S., Luo, A.A., Neelameggham, N., Nyberg, E., Sillekens, W., TMS Springer International Publishers, Switzerland, s. 581-585.
69. Patent US 7988762 B2. (2006). Protective gas composition for magnesium/magnesium alloy production and combustion preventing method.
70. **Zhang L., Dupont T.** (2007). State of the art in the refining and recycling of magnesium. *Materials Science Forum*, 546-549, s. 25-36.
71. **Pettersen G., Øvrelid E., Tranell G., Fenstad J., Gjestland H.** (2002). Characterization of the surface films formed on molten magnesium in different protective atmospheres. *Materials Science and Engineering A*, 332 (1-2), s. 285-294.
72. **Weizhong L., Qiu G., Fu C., Honghui L., Zhenhua Z.** (2012). Protective behavior of an SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gas mixture for molten AZ91D alloy. *China Foundry, Research & Development*, 9 (3), s. 226-230.
73. **Ditze A., Scharf C.** (2008). *Recycling of Magnesium*, Papierflieger Verlag, Clausthal–Zellerfeld, Germany.
74. **Kim N.J.** (2016). KOREA'S R& D ACTIVITIES TOWARDS THE APPLICATION OF WROUGHT Mg ALLOYS wydane w *Magnesium Technology 2016*, edytorzy Singh A, Solanki K, Manuel M.V, Neelameggham N. K., TMS The Minerals, Metals & Materials Society, Published by Springer International Publishers, Switzerland, s. 9-11.



75. **Rogal Ł.** (2015). Odlewanie tiksotropowe – nowoczesna technologia wytwarzania zaawansowanych materiałów konstrukcyjnych. *MECHANIK*, 12, s. 19-22.
76. Gibbs Die Casting Aluminum Die Supplier, Dostępny w Internecie: <http://www.gibbsdc.com>
77. **Wang Q.L., Xiong S.M.** (2014). Vacuum assisted high-pressure die casting of AZ91D magnesium alloy at different slow shot speeds. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24, s. 3051-3059.
78. **Lia X., Xiong S.M., Guo Z.** (2016). Improved mechanical properties in vacuum-assist high-pressure die casting of AZ91D alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 231, s. 1-7.
79. **Braszczyńska-Malik K.N., Dąbrowski R., Braszczyński J.** (2009). Microstructure of high pressure die-casting AM50 magnesium alloy. *Archives of Foundry Engineering*, 9 (2), s. 53-56.
80. **Jekl J., Auld J., Sweet C., Carter J.T., Resch S., Klammer A.D., Brevick J., Luo A.A.** (2015). Development of a Thin-Wall Magnesium Side Door Inner Panel for Automobiles, Introduction – 1179778, Dostępny w Internecie: <https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/1179778>
81. **Patel H.A., Rashidi N., Chen D.L., Bhole S.D., Luo A.A.** (2012). Cyclic deformation behavior of a super-vacuum die cast magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 546, s. 72-81.
82. **Luo A.A., Fu P.H., Yu Y.D., Peng L.M., Jiang H.Y., Zhai C.Q., Sachdev A.K.**, (2008). Low Pressure Die Casting of AZ91 and AM50 Magnesium Alloys. *AFS Transactions*, 116, Paper 08-147(06), s. 805-815.
83. **Białobrzęski A.** (2006). Podstawy Teoretyczne I Technologiczne Modelowania Uzyskiwania Elementów Technologią Tiksotropową. *Archiwum Odlewnictwa*, 6 (19), s. 17-24.
84. **LeBeau S.E., Walukas M.W., Decker R.F., Thixomat, Inc. MI, Arbor A.** (2004). Thixomolding® of Magnesium Alloy Components for Structural Applications. Submitted for publication at Eurofond Congress, June 2004, LaRochelle, France. Dostępny w Internecie: <http://www.thixomat.com/THx%20Mag%20Alloy%20Components%20for%20Structural%20Applications.pdf>.
85. **Blawert C., Hort N., Kainer K.U.** (2004). Automotive Applications of Magnesium and Its Alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 57 (4), s. 397-408.
86. **Yang Y., Peng L., Fu P., Hu B., Ding W., Yu B.** (2009). Effects of Process Parameters on the Macrostructure of a Squeeze-Cast Mg–2.5mass%Nd Alloy. *Materials Transactions*, 50 (12), s. 2820-2825.
87. **Reguła T., Sobczak J.J., Morgiel J., Dudek P., Długosz P.** (2011). Effect of Squeeze Pressure On Microstructural Characteristics of the AlSi7Mg Alloy. *Prace Instytutu Odlewnictwa*, Tom LI, Zeszyt I, s. 5-14.
88. **Lun Sin S., Dube D., Tremblay R.** (2006). Interfacial reactions between AZ91D magnesium alloy and plaster mould material during investment casting. *Materials Science and Technology*, 22 (12), s. 1456-1463.

89. **Jafari H., Idris M.H., Ourdjini A.** (2013). A Review of Ceramic Shell Investment Casting of Magnesium Alloys and Mold–Metal Reaction Suppression. *Materials and Manufacturing Processes*, 28, s. 843-856.
90. **Zhang Z., Morin G.** (2004). Effect of inhibitor gas on mould–magnesium reactions in investment casting, wydane w *Magnesium Technology* editor Luo. AA. TMS. Warrendale, PA, s. 197-202.
91. **Cingi C.** (2006). Mold–Metal Reactions in Magnesium Investment Castings. PhD Thesis, Helsinki University of Technology, Finland.
92. **Herrero-Dorca N., Sarriegi Etxeberria H., Hurtado I., Andres U., Rodriguez P., Arruebarrena G.** (2011). Analysis of Different Inhibitors for Magnesium Investment Casting. *Materials Science and Engineering*. 27, s. 1-7.
93. **Arruebarrena G., Hurtado I., Väinölä J., Cingi C., Dévényi S., Townsend J., Mahmood S., Wendt A., Weissand K., Dov A.B.** (2007). Development of Investment–Casting Process of Mg–Alloys for Aerospace Applications. *Advanced Engineering Material*, 9 (9), s. 751-756.
94. **Wang H.Y., Wang W., Zha, M., Zheng N., Gu Z.H., Li D., Jiang Q.C.** (2008). Influence of the amount of KBF<sub>4</sub> on the morphology of Mg<sub>2</sub>Si in Mg–5Si alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 108, s. 353-358.
95. **King J.F.** (2006). Sand Casting wydane w *Magnesium Technology Metallurgy, Design Data, Applications* edytorzy Friedrich H. E., Mordike B.L., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, s. 219-234.
96. **Idris M.H., Clegg A.J.** (1996). Processing and evaluation of investment cast magnesium-base alloy. *American Foundry Society Transactions*, 104, s. 237-244.
97. **Holtzer M., Bobrowski A.** (2008). Magnesium melt protection by covering gas. *Archive of Foundry Engineering*, 8 (1), s. 131-136.
98. Materiały informacyjne o produktach firmy Lhoist: emgesal\_flucal\_en\_2.pdf, Dostępny w Internecie: [http://www.lhoist.com/sites/lhoist/files/emgesal\\_flucal\\_en\\_2.pdf](http://www.lhoist.com/sites/lhoist/files/emgesal_flucal_en_2.pdf)
99. **Gabriel J.** (1996). Entwicklungen bei Aluminium–Feinguss – Möglichkeiten des SOPHIA® – Verfahrens. Konstruieren + Giessen, 1, s. 4-10.
100. **Liesner Ch., Gerke-Cantow R.** (2002). Aluminium–Feinguss nach dem HERO Premium Casting – Verfahren. Konstruieren + Giessen, 27 (2), s. 41-44.
101. Aeromet International LTD – SOPHIA®, Dostępny w Internecie: <http://www.aeromet.co.uk/casting-division/index.html>.
102. **Czekaj E., Regula T., Fajkiel A., Pysz, S.** (2010). Polski wariant technologii SOPHIA/R czy HERO Premium Casting/R odlewania stopów aluminium. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 55 (7), s. 422-430.
103. **Pisarek B.P., Rapiejko C., Świącik R., Pacyniak T.** (2015). Effect of Inhibitor Coating of a Ceramic Mould on the Surface Quality of an AM60 Alloy Cast with Cr and V. *Archives of Foundry Engineering*, 15 (3), s. 51-56.
104. **Maltais A., Dube D., Fiset M., Laroche G., Turgeon S.** (2004). Improvements in the metallography of as–cast AZ91 alloy. *Material Characterization*, 52 (2), s. 103-119.
105. Polska Norma PN–EN ISO 6892–1:2010, Metale – Próba rozciągania –Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej.

106. **Gumienny G.** (2011). Wear resistance of nodular cast iron with carbides. *Archives of Foundry Engineering*, 11 (3), s. 81-88.
107. **Rapiejko C., Pisarek B., Pacyniak T.** (2014). Analysis of AM60 and AZ91 Alloy Crystallisation in Ceramic Moulds by Thermal Derivative Analysis (TDA). *Archives of Metallurgy and Materials*, 59(4), s. 1449-1455.
108. **Rapiejko C., Pisarek B., Pacyniak T.** (2014). Effect of Cr and V Alloy Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of AM60 Magnesium Alloy. *Archives of Metallurgy and Materials*, 59 (2), s. 761-765.
109. **Mabuchi H., Tsuda H., Matsui T., Morii K.** (1997). Microstructure and Mechanical Properties of Ternary L12 Intermetallic Compound in Al-Ti-Cr System. *Materials Transactions*, 38 (6), s. 560-565.
110. **Visuttipitukul P., Limvanutpong N., Wangyao P.** (2010). Aluminizing of nickel-based superalloys grade IN 738 by powder liquid coating. *Materials Transactions*, 51 (5) s. 982-987.
111. **Wu H., Zhang P., Xu Z.** (2009). Effect of Counterface Materials on Friction and Wear Behavior of Double Glow Plasma Discharge Surface Alloying on Ti22Al25Nb Alloy. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 24 (1), s. 106-110.
112. **Czekaj E., Krokosz J., Salat R.** (2006). Ocena możliwości wykorzystania sztucznych sieci neuronowych w syntezie siluminów, *Archiwum Odlewnictwa*, 6 (19), s. 55-72.
113. **Gulayev B.B.** (1984). Sintez splavov (Osnovnyje principy. Vyor komponentov). „Metallurgiya”. Moskva.
114. Polska Norma PN-EN 10025-2:2007, Wyroby walcowane na gorąco ze stali konstrukcyjnych – Część 2: Warunki techniczne dostawy stali konstrukcyjnych niestopowych.
115. **Pietrowski S., Rapiejko C.** (2011). Temperature and microstructure characteristics of silumin casting AlSi9 made with investment casting method. *Archives of Foundry Engineering*, 11(3), s. 177-186.
116. **Sobczak K., Darlak P.** (2008). Synthesis of Alloys. Motor transport Institute – Warsaw, Foundry Research Institute-Cracow.
117. **Baker H.** (1992). ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams Volume 3, ed. Okamoto H., Schlesinger M. E., Mueller E. M., ASM International, Materials Park, OH, USA.
118. Startpage MAGMA Europe, Dostępny w Internecie: <https://www.magma-soft.de/en/>
119. **Darlak P., Sobczak J.** (2005). Synteza ver.1.0. Program komputerowy.
120. **Mizutani U.** (2011). Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York.
121. **Przybyłowicz K., Przybyłowicz J.** (2004), Materiałoznawstwo w pytaniach I odpowiedziach, wydanie II, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
122. **Guy A.G.** (1977). Wprowadzenie do nauki o materiałach, PWN Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa.

123. **Rapiejko C., Pisarek B., Czekaj E., Pacyniak T.** (2014). Analysis of the Crystallization of AZ91 Alloy by Thermal and Derivative Analysis Method Intensively Cooled in Ceramic Shell. *Archives of Foundry Engineering*, 14 (1), s. 97-102.
124. **Rapiejko C., Pisarek B., Pacyniak T.** (2017). Effect of intensive cooling of alloy AM60 with chromium and vanadium additions on cast microstructure and mechanical properties. *Archives of Metallurgy and Materials*, 62 (1), s. 309-314.
125. **Rapiejko C., Pisarek B., Pacyniak T.** (2017). Effect of intensive cooling of alloy AZ91 with chromium on cast microstructure and mechanical properties. *Archives of Metallurgy and Materials*, 62 (4), s. 2199-2204.

## Summary

The monograph, based on the author's original research and ideas, is his contribution to the discipline of Mechanical Engineering. The monograph presents selected aspects of the precision casting technology applied for magnesium alloys with elevated mechanical and tribological properties made in ceramic moulds.

The discussed test results concern the possibility of obtaining casts from magnesium alloys with elevated properties in the investment casting technology. An improvement of the magnesium alloy properties was achieved through modification of the chemical composition of normalized alloys AM60 and AZ91 as well as elaboration and application of the technology of intensive cooling of the ceramic moulds. The study demonstrates the effect of chromium and/or vanadium additions on the microstructure, characteristic ATD curves as well as mechanical and tribological properties of the examined alloys. Additionally, the paper presents the test results referring to the elaboration of a technology of preparing ceramic moulds with inhibitors, the application of which made it possible to produce casts without surface defects.

The first part of the monograph covers Chapters 1–5, which include an analysis of the current knowledge of magnesium alloys, as well as the effect of particular elements on their microstructure and properties. This section presents the technology of melting magnesium and its alloys together with the techniques of producing a protective atmosphere. Next, it discusses the most frequently used casting technologies applied in the production of magnesium alloy casts. This part of the study draws a particular attention to the investment casting technology from the perspective of obtaining casts from magnesium alloys.

The second part, containing Chapters 6–11, presents proprietary test results concerning the improvement of the mechanical properties of commercial magnesium alloys AM60 and AZ91 used to produce casts of machine parts in the investment casting technology.

Chapter 6 includes an analysis of the selection of alloy additions and presents the technology of ceramic mould production together with the results concerning the effect of inhibitors on the state of magnesium alloy casts' surface. It discusses the investigation results referring to the effect of chromium and/or vanadium on selected characteristic ATD curves, microstructure as well as mechanical and tribological properties of the newly-developed alloys. Conducted an analysis of

the effect of chemical composition on the type of phase formation in newly developed alloys. A model of crystallization of newly developed magnesium alloys was developed. The summary of the performed investigations presents the results concerning optimization of the chemical composition of the newly-developed alloys in respect of their mechanical and tribological properties as well as hardness.

Chapter 8 discusses the results of computer simulations, which enable the selection of technological parameters aimed to apply intensive cooling during the production of experimental casts from the newly-elaborated alloys. For the newly-developed alloys with optimal chemical compositions, this section presents the test results referring to the effect of intensive cooling of casts in ceramic moulds on selected characteristic ATD curves, as well as microstructure and mechanical properties.

Chapter 9 presents the results of implementing the elaborated technology of producing casts from the newly-developed magnesium alloys with elevated properties under industrial conditions. It discusses the computer simulation results, which enabled the selection of technological parameters for the application of intensive cooling of casts made of the newly-developed alloys under industrial conditions.

The study's final Chapters 10 and 11 present a summary of the elaborated technology of obtaining the newly-developed alloys and the technology of producing casts from magnesium alloys with elevated properties for machine parts.

Here, a special attention is drawn to the possibility, binding in its assumption, to obtain casts for machine parts from magnesium alloys in the precision casting technology by the investment casting, charactering in elevated mechanical and tribological properties in the state as-cast.

## Charakterystyka zawodowa autora

Cezary Rapiejko w 1998 roku ukończył z oceną bardzo dobrą studia na Wydziale Mechanicznym Politechniki Łódzkiej. Po zakończonych studiach rozpoczął studia doktoranckie na Wydziale Mechanicznym PŁ oraz w roku 1999 został zatrudniony Instytucie Inżynierii Materiałowych PŁ. W trakcie realizacji rozprawy doktorskiej **odbył międzynarodowe staże naukowe** w renomowanych uczelniach oraz jednostkach badawczych: Joint Research Centre w Isprze we Włoszech, w Imperial Collage w Londynie w Wielkiej Brytanii oraz dwukrotnie w Albert Ludwig University we Freiburgu w Niemczech. We wrześniu 2003 roku **obronił z wyróżnieniem rozprawę doktorską** pt. „Konstrukcja i optymalizacja urządzenia do syntezy cienkich warstw germanowo-krzemowo-węglowych”. W latach 2005-2006 **odbył 18-miesięczne stypendium** w ramach programu UE EIF **Marie Curie – Intra European Fellowships** we Francji w Ecole Centrale de Lyon, realizując badania w ramach projektu badawczego pt. „*Tribology (i.e. Friction and Wear) of Orthodontic Materials (TOM)*”, którego był kierownikiem.

W pracy naukowej Cezary Rapiejko zajmuje się problemami z zakresu badania zużycia materiałów oraz technologii materiałowych – opracowaniem nowych odlewniczych materiałów konstrukcyjnych oraz doskonaleniem technologii wytwarzania wysokojakościowych odlewów ze stopów lekkich, miedzi oraz żelaza. W roku 2009 został zaproszony do Ecole Centrale w Lyonie we Francji do prowadzenia badań tribologicznych na zlecenie koncernu *Renault*, pełniąc stanowisko „**Visiting Professor**”.

W trakcie swojej pracy naukowej uczestniczył w 20 projektach badawczych. Jest współtwórcą patentu europejskiego EP 3184659A1 oraz zgłoszenia wynalazku w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej P. 423323. Był kierownikiem jednego krajowego projektu badawczego finansowanego przez Komitet Badań Naukowych (KBN). Efektem dotychczasowej pracy naukowej Cezarego Rapiejko jest autorstwo i współautorstwo w 24 artykułach naukowych. Brał czynny udział w 14 konferencjach krajowych oraz 5 konferencjach międzynarodowych. Wyniki swoich badań wygłaszał na licznych konferencjach naukowych, m.in. w Libercu w Czechach oraz dwukrotnie w Stanach Zjednoczonych w Lake Buena Vista oraz San Diego. Od roku 2007 jest współorganizatorem corocznej międzynarodowej konferencji pt. „*Optymalizacja Systemów Produkcyjnych w Odlewniach*”.

Swoje doświadczenie i wiedzę potrafi wykorzystać m.in. jako **ekspert** w Narodowym Centrum Badań i Rozwoju, jak również jako recenzent w renomowanym czasopiśmie z listy filadelfijskiej „*Journal of Thermal Spray Technology*”. Ponadto wykonuje różnego rodzaju opinie na zlecenie podmiotów gospodarczych.

W pracy dydaktycznej prowadzi zajęcia wykładowe, laboratoryjne i projektowe z zakresu m.in. Odlewnictwa, Systemów Produkcji, Systemów Wytwarzania, Nauki o Materiałach, Automatyzacji Produkcji, Technologii Informacyjnych. Był promotorem 7 prac inżynierskich oraz 6 prac magisterskich. Ponadto był promotorem pomocniczym jednego doktoratu obronionego w 2017 roku oraz w latach 2005-2006, przez rok pełnił funkcję promotora pomocniczego doktoratu realizowanego w Ecole Centrale w Lyonie.

Cezary Rapiejko stale podnosi swoje kwalifikacje jako nauczyciel akademicki. W 2010 roku **ukończył Kurs Trenerów** organizowany i prowadzony przez Stowarzyszenie Konsultantów i Trenerów Zarządzania MATRIK. Program kursu został opracowany w oparciu o Brytyjskie Standardy Kompetencji w Zakresie Treningu, Uczenia się i Rozwoju. Uczestniczył w szkoleniach oraz spotkaniach użytkowników odlewniczego programu symulacyjnego **MAGMA** wersji 5.2 oraz 5.3 w Polsce (w latach 2014, 2015, 2017) oraz Niemczech (w roku 2016).

Dr inż. C. Rapiejko za prowadzoną działalność naukowo-dydaktyczną w latach 2006-2017 był corocznie honorowany nagrodami JM Rektora Politechniki Łódzkiej.

W ramach swojej pracy zawodowej w Politechnice Łódzkiej, również realizuje swoje zainteresowania związane z żeglarstwem, pełniąc m.in. funkcję wicekomandora do spraw technicznych w Klubie Żeglarskim Politechniki Łódzkiej.



## Spis rysunków

Rys. 1. Eksport magnezu i jego stopów z Chin w latach 2008-2016 [14].....	10
Rys. 2. Kierunki rozwoju stopów magnezu [23, 24] .....	15
Rys. 3. Reaktywność stopu AZ91E ze składnikami formy oraz otoczeniem: a) w formie ceramicznej wykonanej na bazie krzemionki, b) w formie wykonanej na bazie tlenku cyrkonu [90].....	26
Rys. 4. Rozważany obiekt nieliniowy w planowanym eksperymencie dla stopów magnezu AM60 i AZ91 .....	31
Rys. 5. Plan eksperymentu dla stopów magnezu AM60 i AZ91 .....	31
Rys. 6. Próbnik ceramiczny ATD10C-PŁ [107].....	32
Rys. 7. Forma ceramiczna na odlewy doświadczalne [124].....	33
Rys. 8. Parametry chropowatości powierzchni Ra, Rz, Rm odlewu ze stopu MgAl6MnCrV i formy, temperatura odlewania: 800°C [103]: a) forma bez inhibitorów, b) forma z inhibitorem .....	36
Rys. 9. Parametry chropowatości powierzchni Ra, Rz, Rm odlewu ze stopu MgAl6MnCrV i formy, temperatura odlewania: 740°C [103]: a) forma bez inhibitorów, b) forma z inhibitorem .....	36
Rys. 10. Schemat urządzenia do badania zużycia [106]: 1 – obudowa, 2 – ruchome ramię uchwytu, 3 – misa obrotowa, 4 – obciążenie, 5 – silnik, 6 – koło zamachowe, 7 – pasy napędowe, 8 – pokrywa, 9 – papier ścierny lub przeciw próbka, 10 – próbka, 11 – tuleja mocująca próbkę .....	39
Rys. 11. Wykres równowagi fazowej Al–Cr wg J.L. Murraya [117].....	40
Rys. 12. Mikrostruktura zaprawy AlCr15 .....	41
Rys. 13. Dyfraktogram rentgenowski zaprawy AlCr15 .....	41
Rys. 14. Wykres równowagi fazowej Al–V wg J.L. Murraya [117].....	42
Rys. 15. Mikrostruktura zaprawy AlV10 .....	42
Rys. 16. Dyfraktogram rentgenowski zaprawy AlV10 .....	43
Rys. 17. Charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ dla stopu AM60 stygącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia [107].....	44
Rys. 18. Efekt cieplny na krzywej ATD występujący podczas krystalizacji stopu AM60.....	46
Rys. 19. Rozkład temperatury w próbniku ceramicznym w różnym czasie po zalaniu ciepłym stopem: a) 4,009 s, b) 7,262 s, c) 12,711 s, d) 26,169 s, e) 1 min 41 s .....	47

Rys. 20. Mikrostruktura stopu AM60 studzonego w powietrzu w temperaturze otoczenia (a-b) [107] .....	48
Rys. 21. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia [107] .....	49
Rys. 22. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1, 2 i 3 mikrostruktury stopu AM60 krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [107] .....	50
Rys. 23. Charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ dla stopu AZ91 stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia [107].	50
Rys. 24. Efekt cieplny na krzywej ATD występujący podczas krystalizacji stopu AZ91 niezwiązany z krystalizacją pojedynczej fazy lub układu faz .....	53
Rys. 25. Mikrostruktura stopu AZ91 studzonego w powietrzu otoczenia (a-b) .....	53
Rys. 26. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [107] .....	54
Rys. 27. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1, 2, 3 i 4 mikrostruktury stopu AZ91 krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [107] .....	54
Rys. 28. Charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia .....	56
Rys. 29. Mikrostruktura stopu AM60 + 0,1% Cr krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [108] .....	58
Rys. 30. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr krzepnącego w formie ceramicznej [108] .....	59
Rys. 31. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-4 mikrostruktury stopu AM60 + 0,1% Cr krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [108] .....	59
Rys. 32. Dyfraktogram rentgenowski stopu AM60 + 0,1% Cr .....	60
Rys. 33. Charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia .....	61
Rys. 34. Mikrostruktura stopu AM60 + 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [108] .....	64
Rys. 35. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 + 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [108] ...	64
Rys. 36. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-4 mikrostruktury stopu AM60 + 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ .....	65

Rys. 37. Dyfraktogram rentgenowski stopu AM60 + 0,1% V .....	66
Rys. 38. Charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% V oraz 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia.....	67
Rys. 39. Mikrostruktura stopu AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ [108] .....	70
Rys. 40. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr + 0,1% V krzepnącego w formie ceramicznej [108] .....	70
Rys. 41. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1–4 mikrostruktury stopu AM60 + 0,1% Cr oraz 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ .....	71
Rys. 42. Dyfraktogram rentgenowski stopu AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V .....	72
Rys. 43. Charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia .....	73
Rys. 44. Mikrostruktura stopu AZ91 z dodatkami chromu krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD w temperaturze otoczenia: a) powiększenie $\times 100$ , b) powiększenie $\times 1000$ .....	75
Rys. 45. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr krzepnącego w formie ceramicznej .....	76
Rys. 46. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1-2 mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ .....	76
Rys. 47. Dyfraktogram rentgenowski stopu AZ91 + 0,1% Cr .....	77
Rys. 48. Charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia .....	78
Rys. 49. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% V krzepnącego w formie ceramicznej .....	80
Rys. 50. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1–2 mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C-PŁ .....	81
Rys. 51. Dyfraktogram rentgenowski stopu AZ91 + 0,1% V .....	81
Rys. 52. Charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1 Cr i 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C-PŁ w temperaturze otoczenia .....	82

Rys. 53. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr oraz 0,1% V krzepnącego w formie ceramicznej .....	84
Rys. 54. Wykresy analizy składu chemicznego w punktach 1–4 mikrostruktury stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr i 0,1% V krzepnącego w ceramicznym próbniku ATD10C–PŁ.....	85
Rys. 55. Dyfraktogram rentgenowski stopu AZ91 + 0,1% Cr + 0,1% V .....	86
Rys. 56. Klasyfikacja rodzaju wpływu pierwiastków na właściwości stopów magnezu na podstawie [42, 116, 119] .....	88
Rys. 58. Etapy krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AM60 z wprowadzonym dodatkowo wanadem.....	96
Rys. 59. Etapy krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AM60 z dodatkiem chromu i wanadu.....	98
Rys. 60. Etapy krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AZ91 z dodatkiem wanadu.....	100
Rys. 61. Etapy krystalizacji i przemian fazowych stopów magnezu AZ91 z dodatkiem chromu i wanadu.....	102
Rys. 62. Zużycie ściernie stopu AM60 oraz nowo opracowanych stopów z dodatkami Cr lub/i V .....	105
Rys. 63. Zużycie ściernie stopu AZ91 oraz nowo opracowanych stopów z dodatkami Cr lub/i V .....	106
Rys. 64. Zużycie adhezyjne stopu AM60 oraz nowo opracowanych stopów z dodatkami Cr lub/i V .....	107
Rys. 65. Zużycie adhezyjne stopu AZ91 oraz nowo opracowanych stopów z dodatkami Cr lub/i V .....	108
Rys. 66. Rozkład termoelementów w modelu odlewu .....	115
Rys. 67. Model odlewu podzielony siatką różnicową.....	115
Rys. 68. Temperatura odlewu zaraz po zalaniu formy stopem AM60 [124] .....	116
Rys. 69. Ilość fazy stałej w odlewie ze stopu AM60, po czasie krzepnięcia $\tau = 15,179$ s [124].....	116
Rys. 70. Symulacja rozkładu temperatury w czasie krzepnącego stopu AM60 stygnącego w formie w temperaturze otoczenia zarejestrowana przez termoelementy: TC16–18 .....	117
Rys. 71. Symulacja rozkładu temperatury w czasie krzepnącego stopu AM60 stygnącego w formie w temperaturze otoczenia zarejestrowana przez termoelementy: TC19–21 .....	117

Rys. 72. Temperatura odlewu zaraz po zalaniu formy stopem AZ91 [125].....	118
Rys. 73. Ilość fazy stałej w odlewie ze stopu AZ91, po czasie krzepnięcia $\tau = 20,474$ s [125].....	118
Rys. 74. Symulacja rozkładu temperatury w czasie krzepnięcia stopu AZ91 stygnącego w formie w temperaturze otoczenia zarejestrowana przez termoelementy: TC16–18 .....	119
Rys. 75. Symulacja rozkładu temperatury w czasie krzepnięcia stopu AZ91 stygnącego w formie w temperaturze otoczenia zarejestrowany przez termoelementy: TC19–21 .....	119
Rys. 76. Charakterystyki ATD stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepącego w ceramicznym próbniku ATD w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego [124] .....	121
Rys. 77. Mikrostruktura stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepącego w intensywnie studzonym ceramicznym próbniku ATD [124].....	123
Rys. 78. Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ stopu AM60 oraz AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego .....	123
Rys. 79. Wydłużenie $A_5$ stopu AM60 oraz AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego .....	124
Rys. 80. Twardość HB stopu AM60 oraz AM60 z dodatkami chromu i wanadu krzepącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego.....	125
Rys. 81. Charakterystyki ATD stopu AZ91 z dodatkiem chromu krzepącego w ceramicznym próbniku ATD w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego [125] .....	126
Rys. 82. Mikrostruktura stopu AZ91 z dodatkiem chromu krzepącego w intensywnie studzonym ceramicznym próbniku ATD: a) powiększenie $\times 100$ , b) powiększenie $\times 1000$ [125] .....	128
Rys. 83. Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ stopu AZ91, AZ91 z dodatkiem chromu krzepącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego [125] .....	128
Rys. 84. Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ stopu AZ91, AZ91 z dodatkiem chromu krzepącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego [125] .....	129
Rys. 85. Twardość HB stopu AZ91 z dodatkiem chromu krzepącego w formie ceramicznej w temperaturze otoczenia oraz intensywnie studzonego [125] ..	130

Rys. 86. Model odlewu przemysłowego .....	132
Rys. 87. Czas zakrzepnięcia odlewu przemysłowego .....	132
Rys. 88. Odlew przemysłowy po obróbce mechanicznej: a) strona zewnętrzna odlewu, b) strona wewnętrzna odlewu z wykonanym gwintem.....	132
Rys. 89. Zdjęcie RTG odlewu przemysłowego.....	133

## Spis tabel

Tabela 1. Oznaczenia literowe głównych składników wchodzących w skład stopów magnezu [8, 20] .....	12
Tabela 2. Wpływ poszczególnych dodatków stopowych na właściwości stopów magnezu [8, 27, 32, 58] .....	19
Tabela 3. Skład chemiczny stopu magnezu AM60 przyjętego do badań .....	29
Tabela 4. Skład chemiczny stopu magnezu AZ91 przyjętego do badań .....	29
Tabela 5. Skład chemiczny stopu (zaprawy) AlCr15 .....	29
Tabela 6. Skład chemiczny stopu (zaprawy) AlV10 .....	29
Tabela 7. Plan eksperymentu dla stopów magnezu AM60 i AZ91 .....	
Tabela 8. Charakterystyka poszczególnych powłok [115] .....	33
Tabela 9. Punkty charakterystyki ATD [107]: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AM60 stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w powietrzu otoczenia .....	45
Tabela 10. Punkty analizy składu chemicznego w fazach stopu AM60 [107] .....	49
Tabela 11. Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AZ91 stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w powietrzu otoczenia [107] .....	51
Tabela 12. Punkty analizy składu chemicznego w fazach stopu AZ91 [107] .....	55
Tabela 13. Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w powietrzu otoczenia .....	56
Tabela 14. Wyniki analizy składu chemicznego w stopie AM60 + 0,1% Cr [108] .....	60
Tabela 15. Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w powietrzu otoczenia .....	61
Tabela 16. Wyniki analizy składu chemicznego w stopie AM60 + 0,1% V .....	65
Tabela 17. Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AM60 z dodatkiem 0,1% Cr oraz 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w powietrzu otoczenia .....	67
Tabela 18. Wyniki analizy składu chemicznego w stopie AM60 + 0,1% Cr + 0,1% V [108] .....	71
Tabela 19. Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w powietrzu otoczenia .....	73
Tabela 20. Wyniki analizy składu chemicznego w stopie AZ91 + 0,1% Cr .....	76
Tabela 21. Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w powietrzu otoczenia .....	78

Tabela 22.	Wyniki analizy składu chemicznego w stopie AZ91 + 0,1% V .....	81
Tabela 23.	Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $Z = (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AZ91 z dodatkiem 0,1% Cr oraz 0,1% V stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w powietrzu otoczenia .....	83
Tabela 24.	Wyniki analizy składu chemicznego w stopie AZ91 + 0,1% Cr + 0,1% V.	85
Tabela 25.	Właściwości pierwiastków podstawowych oraz pomocniczych [119, 122]	91
Tabela 26.	Wartości właściwości mechanicznych dla badanych stopów na bazie stopu AM60.....	103
Tabela 27.	Wartości właściwości mechanicznych dla badanych stopów na bazie stopu AZ91 .....	104
Tabela 28.	Optymalny skład chemiczny stopu magnezu AM60 z dodatkami Cr lub/i V w funkcji maksymalizacji jego właściwości mechanicznych...	111
Tabela 29.	Optymalny skład chemiczny stopu magnezu AZ91 z dodatkami Cr i/lub V w funkcji maksymalizacji jego właściwości mechanicznych.....	112
Tabela 30.	Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ , $Z \approx (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w temperaturze otoczenia [124] ....	121
Tabela 31.	Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ , $Z \approx (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AM60 z dodatkami chromu i wanadu stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ intensywnie studzonego [124] .....	121
Tabela 32.	Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ , $Z \approx (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AZ91 z dodatkiem chromu stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ w temperaturze otoczenia [125].....	126
Tabela 33.	Punkty charakterystyki ATD: $t = f(\tau)$ , $dt/d\tau = f'(\tau)$ , $d^2t/d\tau^2 = f''(\tau)$ , $Z \approx (d^2t/d\tau^2) \cdot 10^{-3}$ dla stopu AZ91 z dodatkiem chromu stygnącego w próbniku ATD10C–PŁ intensywnie studzonego [125] .....	127



**ISBN 978-83-7283-876-6**